

Studien über die Reduktion von Schiffschen Basen
mit dem binären Gemisch Magnesium-
Magnesiumjodid und mit Aluminiumamalgam

von

KURT HEINZ BAUER

Studien über die Reduktion von Schiffschen Basen
mit dem binären Gemisch Magnesium-Magnesiumjodid
und mit Aluminiumamalgam

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Kurt Heinz Bauer

aus

Nürnberg

Juni 1958



Berichterstatter: 1) Professor Dr. H. Thies
2) Professor Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1958.

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1955 bis Mai 1958 am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München durchgeführt.

Anregung hierzu gab mir Herr Professor Dr. H. T h i e s , der auch die Leitung der Arbeit übernahm.

Ich möchte hiermit meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. T h i e s

für die wertvolle Lenkung meiner Studien und für das jederzeit bekundete Interesse und Wohlwollen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. E. B a m a n n , Vorstand des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München ergebenst für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Ferner danke ich Herrn Professor Dr. L. H ö r h a m m e r , Vorstand des Instituts für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München für die Förderung und Anteilnahme während meiner Studienzeit.

Auch Herrn Dr. H. S c h ö n e n b e r g e r habe ich für viele Anregungen und Hinweise zu danken.

Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung	1
Eigene Befunde	
A. Theoretischer Teil	
I. Umsetzung von Aldiminen	7
1. Umsetzung von Aldiminen mit dem binären Gemisch Mg-MgJ_2	7
a. Reaktionen mit Benzylidenalkylaminen Komplex aus Benzylidenmethylamin und Magnesiumjodid	8 12
b. Reaktionen mit Benzylidenarylaminen	13
2. Umsetzung von Aldiminen mit Aluminium- amalgam	20
II. Umsetzung von Ketiminen	24
1. Reaktionen der Ketimine mit dem binären Gemisch Mg-MgJ_2	24
2. Reaktionen der Ketimine mit Aluminium- amalgam	29
III. Diskussion der Ergebnisse	32
1. Das Verhalten der Aldimine	32
2. Das Verhalten der Ketimine	36
3. Vergleich der Reduktionswirkungen von Mg-MgJ_2 -Gemisch und Aluminiumamalgam .	39
B. Experimenteller Teil	
I. Die Umsetzung von Benzylidenalkylaminen mit Mg-MgJ_2 -Mischungen in Äther-Benzol- lösung	40
II. Die Umsetzung von Benzylidenarylaminen mit Mg-MgJ_2 -Mischungen in Äther-Benzollösung .	45
III. Die Umsetzung von Aldiminen mit Aluminium- amalgam in alkoholischer Lösung	50
IV. Die Umsetzung von Ketiminen mit Mg-MgJ_2 - Mischungen in Äther-Benzollösung	55
V. Die Umsetzung von Ketiminen mit Aluminium- amalgam in alkoholischer Lösung	58

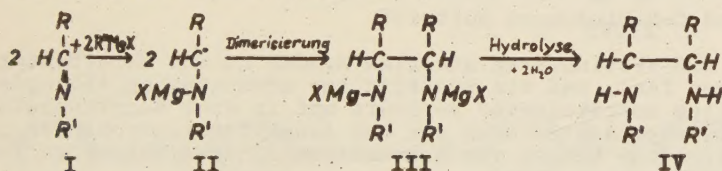


Digitized by the Internet Archive
in 2026

Einleitung

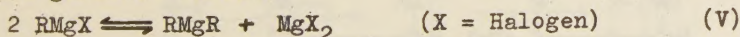
Schiffsche Basen vermögen mit Grignardverbindungen verschiedenartig zu reagieren. Neben den zu erwartenden normalen Additionsprodukten bilden sich, wie H. THIES und H. SCHÖNENBERGER (1,2) zeigen konnten, bei der Einwirkung von Grignardverbindungen auf Benzylidenalkylamine in vielen Fällen auch Äthylendiaminderivate. Vor allem bei Verwendung von Grignardreagentien mit sperrigen Alkylresten entstehen Diamine umso bevorzugter, je langkettiger und verzweigter die Reste sind. Bei tert.-Butylmagnesiumchlorid tritt die normale Additionsreaktion praktisch sogar überhaupt nicht mehr in Erscheinung.

Die Bildung der Äthylendiaminderivate kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden:

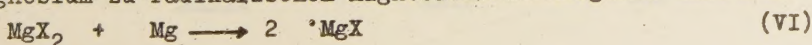


Die Schiffsche Base (I) bildet mit einem $\cdot\text{MgX}$ -Radikal aus dem Grignardreagenz ein gefärbtes Zwischenprodukt (II), das weiterhin zur Verbindung III dimerisiert und durch Hydrolyse schließlich in das Äthylendiaminderivat (IV) übergeht.

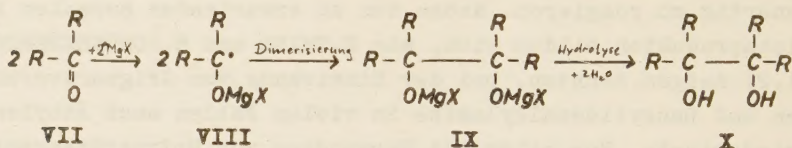
Dieser Reaktionsablauf ist der von J. SCHMIDLIN (3) gefundenen Bildung von Benzpinakon aus Benzophenon und Triphenylmagnesiumchlorid analog. M. GOMBERG und W. E. BACHMANN (4,5,6) sind bei gleichartigen Versuchen an Benzophenon zu der Auffassung gekommen, daß das $\cdot\text{MgX}$ -Radikal nicht dem Grignardreagenz direkt entstammt, sondern das Produkt einer Sekundärreaktion ist. Sie gehen davon aus, daß in einem Grignardreaktionsgemisch neben dem Organomagnesiumhalogenid durch das sogenannte Schlenk-Gleichgewicht auch geringe Mengen von Magnesiumdihalogenid gebildet werden:



Dieses Magnesiumdihalogenid soll sich dann in einer weiteren Gleichgewichtsreaktion mit überschüssigem metallischen Magnesium zu radikalischem Magnesiummonohalogenid umsetzen:

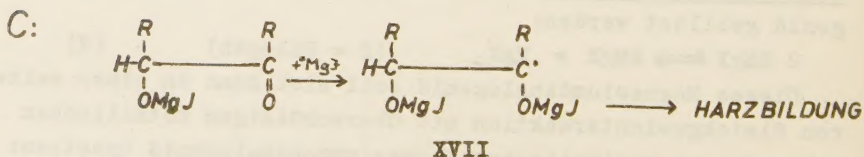
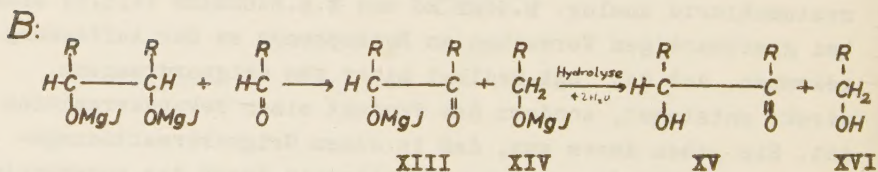
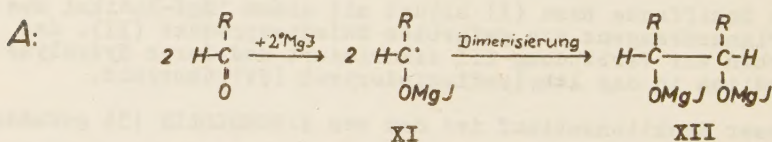


Das Radikal lagert sich an den Sauerstoff des Ketons (VII) unter Bildung des Ketylradikals (VIII) an und führt schließlich durch Dimerisation zum entsprechenden Pinakondimagnesiumhalogenid (IX). Bei der Hydrolyse erhält man daraus das Pinakon (X):



Sie stützen ihre Annahme vor allem auf die Beobachtung, daß man die gleichen Dimerprodukte erhält, wenn man ein Gemisch von metallischem Magnesium und Magnesiumdihalogenid direkt auf Ketone einwirken läßt. In der Folgezeit hat sich ergeben, daß diese Wirkungsweise von Mg-MgJ₂-Mischungen an einer ganzen Reihe von C=O-Bindungssystemen und darüber hinaus auch bei C=S- und C=N-Bindungen auftritt.

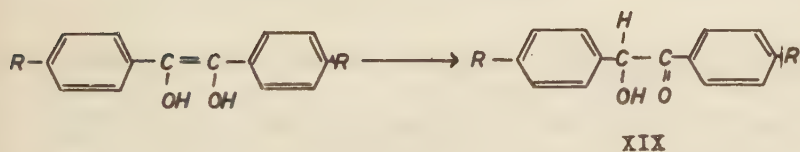
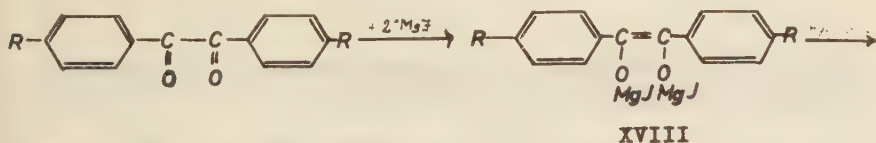
Bei C=O-Verbindungen stellten M. GOMBERG und Mitarbeiter im einzelnen fest, daß die Reaktion bei aromatischen Aldehyden (7) wesentlich komplizierter verläuft und in drei Reaktionsstufen neben Dimerprodukten noch den dem Aldehyd entsprechenden Alkohole und reichliche Mengen von harzartigen höheren Polymeren liefert:



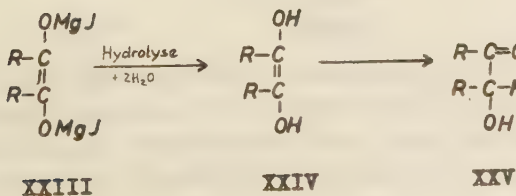
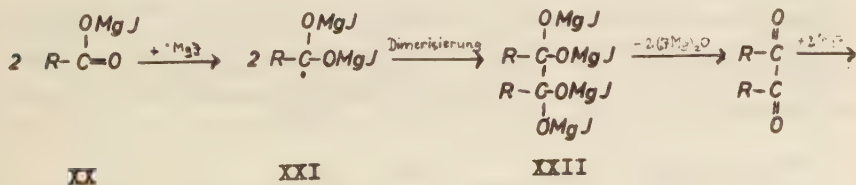
Durch Einwirkung von $\cdot\text{MgJ}$ -Radikal wird der Aldehyd über das Aldimylradikal (XI) zum Hydrobenzoinmagnesiumjodid (XII) dimerisiert, das sich mit überschüssigem Benzaldehyd zu Benzoinmagnesiumjodid (XIII) und Benzylalkoholat (XIV) umsetzt und schließlich bei der Hydrolyse Benzoin (XV) und Benzylalkohol (XVI) liefert. In einer Nebenreaktion kann sich ein Teil des Benzoinmagnesiumjodids mit $\cdot\text{MgJ}$ -Radikal zu dem neuen radikalischen Zwischenprodukt XVII verbinden, das dann weiteren Polymerisationen unterliegt und zur Harzbildung führen soll.

Nach R.C.FUSON und Mitarbeitern (8,9) unterbleibt die Bildung von Alkohol und harzartigen Polymeren bei sterisch gehinderten Aldehyden. Xylyl-, Mesityl- und Triisopropylaldehyd verhalten sich also wie Benzophenone und liefern praktisch nur Dimerprodukte in Form der entsprechenden 1,2-Glykole.

Aromatische 1,2-Diketone vom Typ des Benzils und seiner p,p'-Derivate gehen nach M.GOMBERG (10,11) unter Bildung ungesättigter Glykolate (XVIII), als Zwischenprodukte, in die Benzoin (XIX) über, ohne zu dimerisieren.

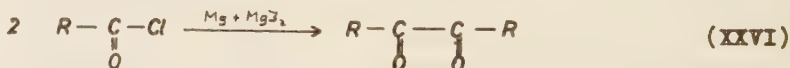


Aromatische Karbonsäuren und ihre Ester (12) dimerisieren auch, reagieren dann aber in der gleichen Weise weiter wie 1,2-Diketone.

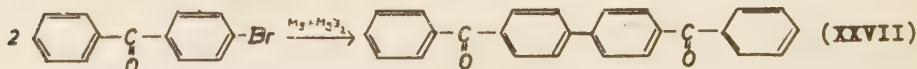


Bei Säuren wird zunächst der acide Wasserstoff der Carboxylgruppe durch ein MgJ-Radikal ersetzt (XX). Nach Aufrichtung der C=O-Bindung durch Anlagerung eines weiteren MgJ-Radikals findet Dimerisierung von je zwei der entstandenen Radikale XXI unter Bildung der Verbindung XXII statt. Der Reaktionsweg soll schließlich, wie bei den 1,2-Diketonen, zu dem ungesättigten Glykolat (XXIII) und durch Hydrolyse zum Stilbendiol (XXIV) führen, das sich leicht in das stabilere Benzoin (XXV) umlagert. Die Ester werden zunächst verseift und reagieren dann in gleicher Weise wie die Karbonsäuren.

Ferner wurde die dimerisierende Wirkung des binären Systems Magnesium-Magnesiumjodid von R.C.FUSON und Mitarbeitern (13) und von H.H.INHOFFEN und Mitarbeitern (14) zur Synthese von 1,2-Diketonen aus Säurechloriden verwendet (XXVI):



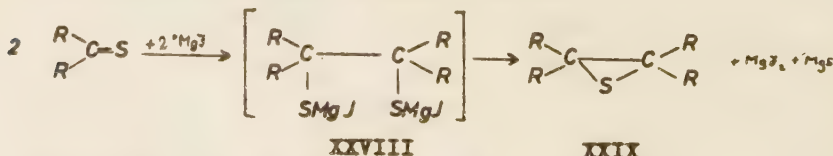
Durch Umsetzung von p-Halogenbenzophenonen mit Mg-MgJ₂-Gemisch konnten R.C.FUSON und Mitarbeiter (15) weiterhin p,p'-substituierte Biphenyle (XXVII) gewinnen:



Schließlich gelang es ihnen, auch Mesityl- α -mesitylvinylketon zu dimerisieren (16).

Während die Reaktionen von Mg-MgJ₂-Gemisch mit C=O-Bindungen sehr eingehend studiert worden sind, ist über ihre Einwirkung auf C=S- und C=N-Bindungssysteme bisher nur sehr wenig bekannt.

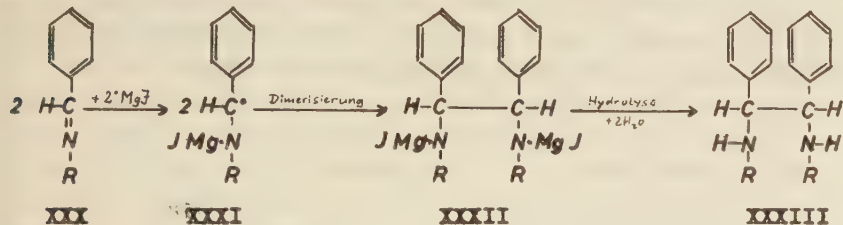
Bei der Umsetzung von p,p'-Dimethoxythiobenzophenon mit Mg-MgJ₂-Gemisch erhielten A.SCHÖNBERG und O.SCHÜTZ (17) ohne Hydrolyse eine magnesiumfreie Verbindung, die sich als Tetrap-anisyläthylensulfid (XXIX) erwies. Sie nehmen an, daß die Reaktion über ein Zwischenprodukt XXVIII, ähnlich wie es bei den Sauerstoffketonen der Fall ist, abläuft.



Hinsichtlich der Reaktion von C=N-Bindungen mit dem Gemisch Mg-MgJ₂ konnte H.SCHÖNENBERGER (18) an einigen Benzylidenalkylaminen zeigen, daß auch sie Dimerprodukte zu liefern vermögen. Im gleichen Sinne berichtet W.E.BACHMANN (19) über Umsetzungen

von Mg-MgJ₂-Gemisch mit Benzylidenanilin, Benzophenonanil und Benzilmononanil.

Durch Anlagerung von einem [•]MgJ-Radikal an den Stickstoff der C=N-Bindung des Aldimins (XXX) soll ein Aldimylradikal (XXXI) entstehen, das sich zu einem Diphenyläthylendiamindimag-nesiumjodid (XXXII) dimerisiert und durch Hydrolyse in das Diphenyläthylendiaminderivat (XXXIII) übergeht.



Benzophenonanil und Benzilmononanil werden nach W.E.BACHMANN dabei nicht dimerisiert, sondern zu den entsprechenden Mono-aminen reduziert.

Auch bei der Reduktion von Schiffischen Basen mit Aluminium-amalgam kommen Dimerisationen vor.

Schon O.ANSELMINO (20) beobachtete, daß bei der Umsetzung von Benzylidenanilin mit Aluminiumamalgam nicht das zu erwartende normale Reduktionsprodukt Benzylanilin, sondern das Dimerprodukt N,N', α,α' -Tetraphenyläthylendiamin auftritt. Ebenso erhielten W.STÜHLER und G.MESSWARB (21) mit aktiviertem Aluminium aus verschiedenen Benzylidenalkylaminen und -aryl-aminen ausschließlich Diphenyläthylendiaminderivate. H.THIES und H.SCHÖNENBERGER (2) konnten jedoch feststellen, daß in bestimmten Fällen neben Dimerprodukten, hierbei auch normale monomere Reduktionsprodukte entstehen können.

Nähere Kenntnisse über Zusammenhänge zwischen Reaktionsab-
lauf und Versuchsbedingungen liegen bisher weder bei den Reak-
tionen der Schiffischen Basen mit Mg-MgJ₂-Gemisch noch mit
Aluminiumamalgam vor.

Z i e l s e t z u n g

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu prüfen, in welchem Umfang die Einwirkung von Mg-MgJ_2 -Gemisch und Aluminiumamalgam auf Schiffssche Basen stattfindet. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob dabei Parallelitäten bestehen und wie weit die Ausbeuten an monomeren, dimeren und harzartigen Reaktionsprodukten durch die Konstitution und die Art der Substituenten der Schiffsschen Basen beeinflusst wird.

Eigene Befunde.

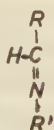
A) Theoretischer Teil.

Die zur Umsetzung verwendeten Schiffischen Basen waren Kondensationsprodukte aromatischer Aldehyde und Ketone mit Alkyl-, Aralkyl- und Arylaminen. Als Karbonylkomponenten wurden neben Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon auch durch Halogenatome, Methyl-, Oxy-, Methoxyl- und Dimethylaminogruppen substituierte Benzaldehyde verwendet. Als Aminkomponenten dienten aliphatische Amine bis zum Butylamin, sowie Cyclohexylamin, Benzylamin, β -Phenyläthylamin und schließlich Anilin und Toluidine, neben verschiedenen Oxy- und Halogenabkömmlingen des Anilins.

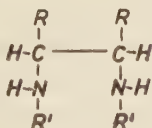
I) Umsetzung von Aldiminen.

1) Umsetzung von Aldiminen mit dem binären Gemisch Magnesium-Magnesiumjodid.

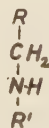
Die Umsetzungen von Aldiminen (XXX a) mit Mg-MgJ_2 -Gemisch lieferten, von harzigen Nebenprodukten abgesehen, entsprechend der Reaktionsfolge XXX-XXXIII (vgl. Seite 5) ausschließlich Dimerprodukte (XXXIII a), während monomere Amine (XXXIV) nicht isoliert werden konnten.



XXX a



XXXIII a



XXXIV

Da die gewonnenen Dimerprodukte sich je nach der Art des Substituenten am Stickstoff (aliphatisch oder aromatisch) in auffallender Weise durch ihre Löslichkeit unterscheiden, erfordern sie verschiedenartige Aufarbeitungsmethoden und werden zweckmäßigerweise in zwei getrennten Abschnitten besprochen.

a) Reaktionen mit Benzylidenalkylaminen.

Bei der Umsetzung von Benzylidenalkylaminen mit dem Mg-MgJ_2 -Gemisch treten neben den kristallinen niedermolekularen Hauptprodukten stets beträchtliche Mengen harzartiger Nebenprodukte auf. Sie erschweren die Aufarbeitung erheblich und die Dimerprodukte können meist nur auf dem Umweg der Fällung mit HCl -Gas aus ätherischer Lösung und nachfolgender Behandlung des Rohchlorhydrates mit einem geeigneten Lösungsmittel isoliert werden. Nur bei Benzylidenbenzylamin und Benzyliden- β -phenyläthylamin gelangt man auch ohne diesen Umweg zu den Basen. Die Ergebnisse sind hinsichtlich Ausbeuten und Reaktionsdauer in Tabelle 1 aufgeführt, während Tabelle 2 die Eigenschaften der Reaktionsprodukte enthält, von denen bisher nur die des Benzylidenmethylamins, -äthylamins und -butylamins näher bekannt gewesen sind.

Wie Tabelle 1 zeigt, liefert die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel bei am Stickstoff kurzkettig substituierten Schiffschen Basen fast doppelt so hohe Ausbeuten wie Dioxan. Umgekehrt ist Dioxan für Produkte mit längerkettigen bzw. cyclischen Substituenten am Stickstoff geeigneter. Insbesondere läßt sich das Butylderivat nur mit Hilfe des Dioxans von seinen harzigen Begleitstoffen trennen. Auch beim Cyclohexylderivat ist Dioxan wirksamer und gibt fast die dreifache Ausbeute wie Aceton. Beim Benzylidenbenzylamin und Benzyliden- β -phenyläthylamin bietet die Aufarbeitung der Hydrochloride mit Aceton bzw. Dioxan gegenüber der schon oben erwähnten direkten Isolierung der Basen keine Vorteile. Wie die Werte in Spalte 8 der Tabelle 1 zeigen, erhält man hier praktisch gleich hohe Ausbeuten, wenn man den Abdampfrückstand des Reaktionsgemisches ohne Überführung in das Hydrochlorid mit Methanol behandelt.

Ein Zusammenhang zwischen Ausbeute und Kettenlänge, wie er von H. THIES und H. SCHÖNENBERGER (1,2) bei Umsetzungen von Schiffschen Basen mit Grignardreagentien beobachtet wurde, läßt sich nicht eindeutig feststellen. Zwar sind die Mengen der Produkte mit geradzahligen Ketten am Stickstoff (Äthyl-, Butyl-derivate), sowie auch mit verzweigter Kette (Isopropylderivat) deutlich geringer als bei den übrigen, insbesondere den cyclischen Derivaten. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß von den

TABELLE 1

Umsetzungen von Benzylidenalkylaminen
mit Mg-MgJ₂-Gemisch:

Nr.	N-Komponente der Schiffschen Base	Reaktionsprodukt	Bruttoformel	M.-G.
1	Methylamin	N,N'-Dimethyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ •2 HCl	313,27
2	Äthylamin	N,N'-Diäthyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ •2 HCl	341,32
3	Propylamin	N,N'-Dipropyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ •2 HCl	369,36
4	i-Propylamin	N,N'-Di-i-propyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ •2 HCl	369,36
5	Butylamin	N,N'-Dibutyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ •2 HCl	397,42
6	Benzylamin	N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ •2 HCl	465,45
7	β -Phenyl-äthylamin	N,N'-Di- β -phenyläthyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ •2 HCl	493,50
8	Cyclohexylamin	N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ •2 HCl	449,49

Ausfällung des Dihydrochlorids mit Aceton g % d.Th.		Ausfällung des Dihydrochlorids mit Dioxan g % d.Th.		Ausfällung der Base mit Methanol g % d.Th.		Reaktionsdauer
8,3	53	6,8	43	-	-	5-6 Ta
3,8	22	2,1	12	-	-	5-6 Ta
6,5	35	3,7	20	-	-	5-6 Ta
2,2	12	2,8	15	-	-	5-6 Ta
-	-	4,2	21 *)	-	-	5-6 Ta
11,9	51	12,6	54	9,2	47	2-3 T
13,5	55	13,0	53	11,0	52	2-3 T
3,6	16	10,5	47	1,2	6,4	5-6 T

*) Bei Vakuumdestillation 7,8g Base = 48% d.Th.

Eutekt. Schmelztemp. der Base mit	Brechungsindex der Schmelze der Base			
	n	°C	n	°C
Acetanilid 107-109° Phenacetin 117-119°	1,5101	144-147	1,5203	126-128
Azobenzol 59-60° Benzil 61-63°	1,5101	101-103	1,5203	78-79
Azobenzol 48-50° Benzil 67-68°	1,5000	101-102	1,5101	81-83
Acetanilid 104-106° Phenacetin 115-117°	1,4683	153-156	1,4840	118-120
Dicyanamid 148-150°*) Salophen 157-159°*)	1,5000	86-87	1,5101	76-78
Acetanilid 111-112° Phenacetin 128-130°	1,5400	168-170	1,5502	145-147
Acetanilid 107-109° Phenacetin 117-119°	1,5400	142-144	1,5502	115-117
Acetanilid 109-110° Phenacetin 123-124°	1,5000	147-149	1,5101	126-127

*) Eutektische Schmelztemperatur des Dihydrochlorids.

schwieriger abzutrennenden Dimeren des Butyl- und Isopropyl-derivates ein merklicher Teil bei den harzigen Begleitstoffen verbleibt. Das Ergebnis eines Versuches mit dem Butylderivat, dessen Dimerprodukt flüchtig ist und sich daher auch durch Hochvakuumdestillation abtrennen läßt, bekräftigt diese Vermutung. Durch Hochvakuumdestillation konnte hier eine mehr als doppelt so hohe Ausbeute erzielt werden wie durch Kristallisation.

Die entstehenden Harze, die meist etwa die Hälfte des Reaktionsgutes ausmachen, besitzen eine ähnlich dunkelbraune Farbe wie die bei den Grignardreaktionen (1,2) auftretenden Nebenprodukte. Auch sie färben sich mit Chlorwasserstoff tief grün und lassen sich nicht zur Kristallisation bringen.

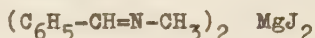
Trotzdem es nicht möglich war, unter den Reaktionsprodukten der Benzylidenalkylamine und -arylamine normale Monoamine aufzufinden, darf hieraus nicht geschlossen werden, daß mit Mg-MgJ₂-Gemisch überhaupt keine monomere Reduktion der Schiffchen Basen stattfindet. So ist es z.B. möglich aus dem Reaktionsgemisch des Benzylidenbutylamins, das bei der Destillation kein Monomerprodukt liefert, mittels Gegenstromverteilung 10- 15% N-Butylbenzylamin zu isolieren*).

*) Privatmitteilung von Dr.H.SCHÖNENBERGER.

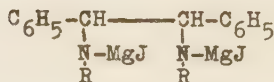
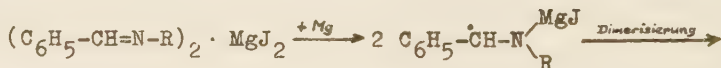
Komplex aus Benzylidenmethylamin und Magnesiumjodid.

Bis-(Benzylidenmethylamin)-Magnesiumjodid

Beim Zusammengeben der Schiffischen Base mit der $Mg-MgJ_2$ -Mischung scheidet sich vielfach ein wenig lösliches Zwischenprodukt ab, das beim Benzylidenmethylamin in besonders reichlicher Menge anfällt und offenbar eine Komplexverbindung aus zwei Molekülen Schiffischer Base und einem Molekül Magnesiumjodid darstellt.



Da es sich beim Schütteln mit metallischem Magnesium allmählich unter starker Färbung auflöst, ist anzunehmen, daß die Reaktion nicht durch direkte Umsetzung der Schiffischen Base mit dem von M.GOMBERG und W.E.BACHMANN (4) angenommenem MgJ -Radikal abläuft, sondern durch Einwirkung von metallischem Magnesium auf den Komplex in Gang kommt. Demgemäß ist für die Bildung von Äthylendiaminderivaten aus Schiffischen Basen folgende Reaktionsfolge in Betracht zu ziehen:



b) Reaktionen mit Benzylidenarylaminen.

Die Umsetzungen der Benzylidenarylamine mit Mg-MgJ_2 -Gemisch zeichnen sich vor denen der Benzylidenalkylamine vor allem durch die wesentlich größere Reaktionsbereitschaft und in manchen Fällen auch durch hohe Ausbeuten an Dimerprodukt aus, die wie Tabelle 3 zeigt, 85% der Theorie überschreiten können. Während der Ablauf der Reaktionen bei den aliphatisch substituierten Schiffischen Basen stets mehrere Tage erfordert (vgl. Tabelle 1) reichen hier im allgemeinen wenige Stunden aus. Besonders rasch und vollständig verläuft die Umsetzung des Benzylidenanilins. Sie ist wie Abb.1 zeigt, schon nach 40 Minuten bei einem Umsatz von 97% (Kurve I) zu Ende und liefert das Dimerprodukt $\text{N,N',}\alpha,\alpha'$ -Tetraphenyläthylendiamin in einer Ausbeute von 90% der Theorie (Kurve II).

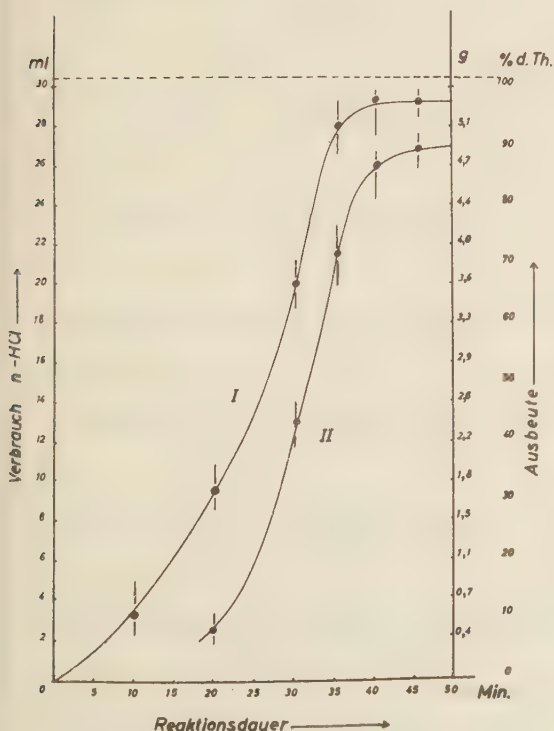


Abb.1: Umsetzungen von Benzylidenanilin mit Mg-MgJ_2 -Gemisch in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Kurve I: Säureverbrauch für die Neutralisation des bei der Hydrolyse des Reaktionsansatzes gebildeten Mg(OH)_2 . 30,35 ml n-HCl entsprechen 100% Umsatz.

Kurve II: Praktische Ausbeuten an Dimerprodukt.

(vgl. im experimentellen Teil, Versuch c, Seite 48)

TABELLE 3

Umsetzungen von Benzylidenarylaminen mit
Mg-MgJ₂-Gemisch:

Nr.	Schiffsche Base	Dimerprodukt
1	Benzylidenanilin	N,N', α,α' -Tetraphenyläthylen- diamin
2	Benzyliden- p-toluidin	N,N'-Di-p-toluyll- α,α' -diphenyl- äthylendiamin
3	Benzyliden- o-toluidin	N,N'-Di-o-toluyll- α,α' -diphenyl- äthylendiamin
4	[4-Methylbenzyliden]- anilin	N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-toluyll- äthylendiamin
5	[4-Methylbenzyliden]- p-toluidin	N,N', α,α' -Tetra-p-toluyll- äthylendiamin
6	[4-Chlorbenzyliden]- 4-chloranilin	N,N', α,α' -Tetra-4-chlorphenyl- äthylendiamin
7	[4-Chlorbenzyliden]- anilin	N,N'-Diphenyl- α,α' -di-4-chlor- phenyläthylendiamin
8	Benzyliden-4-chlor- anilin	N,N'-Di-4-chlorphenyl- α,α' -di- phenyläthylendiamin
9	Benzyliden-3-chlor- anilin	N,N'-Di-3-chlorphenyl- α,α' -di- phenyläthylendiamin
10	Benzyliden-2-chlor- anilin	N,N'-Di-2-chlorphenyl- α,α' -di- phenyläthylendiamin

Bruttoformel	M.G.	Ausbeute an Dimerprodukt mit Methanol		Reaktions- dauer
		g	% d.Th.	
$C_{26}H_{24}N_2$	364,5	16,7	91,7	40 Min.
$C_{28}H_{28}N_2$	392,5	17,0	86,2	2-3 Std.
$C_{28}H_{28}N_2$	392,5	15,7	80,3	2-3 Std.
$C_{28}H_{28}N_2$	392,5	1,2	6,1	6 Std.
$C_{30}H_{32}N_2$	420,6	0,9	4,3	6 Std.
$C_{26}H_{20}N_2Cl_4$	502,2	2,2	8,8	6 Std.
$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	433,4	4,6	21,3	6 Std.
$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	433,4	9,4	42,6	6 Std.
$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	433,4	3,8	17,5	6 Std.
$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	433,4	1,4	6,5	6 Std.

Die Verbesserung der Ergebnisse ist vor allem auf Verminderung der harzigen Nebenprodukte zurückzuführen, die auch die Reingewinnung der Dimerprodukte wesentlich erleichtert. Im Gegensatz zu den Umsetzungsprodukten der Schiffischen Basen mit Alkylresten am Stickstoff, gelingt es hier ohne Schwierigkeiten, die Dimerprodukte direkt aus dem Abdampfrückstand des Reaktionsgemisches durch Behandeln mit heißem Methanol kristallin zu gewinnen.

Weniger glatt verläuft die Reaktion bei den Benzylidenanilinen die an den Kernen mit Halogenatomen, Methoxyl- oder Dimethylaminogruppen substituiert sind. Die chlórsubstituierten Schiffischen Basen werden nur sehr unvollständig umgesetzt. Offenbar erreicht die Reaktion sehr bald das Gleichgewicht, da auch bei sehr langer Reaktionsdauer (5-6 Tage), keine nennenswert höheren Ausbeuten erzielt werden, als nach einigen Stunden. Die Aufarbeitung wird dadurch erschwert, daß die nicht umgesetzten Schiffischen Basen erst durch längeres Kochen des Abdampfrückstandes mit Salzsäure gespalten und dann durch Extrahieren mit Gasolin aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen, ehe die Hauptprodukte in reiner Form gewonnen werden können. Die Ausbeuten an dimeren Reduktionsprodukten sind, wie Tabelle 3 zeigt, bei den Chlóorderivaten deutlich niedriger als bei den nicht oder mit Methylgruppen substituierten Benzylidenanilinen.

Interessant ist die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der Stellung des Halogens am Kern. Die Menge der gebildeten Dimerprodukte nimmt in der Reihenfolge der o-, m-, p-Substituenten deutlich zu und erreicht bei der p-Verbindung etwa den sechsfachen Betrag der Ausbeute der o-Verbindung.

Überraschend ist weiterhin die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Dimeren bei den am Kern der Carbonylkomponente substituierten Schiffischen Basen (vgl. Tabelle 3, Nr. 4, 5, 6 und 7), die überwiegend Harze liefern. Besonders auffällig ist diese Verschiebung bei den Produkten des 4-Methylbenzaldehyds (vgl. Tabelle 3, Nr. 4 und 5), die mehr als 80% Harz und nur geringe Mengen Dimerprodukt ergeben. Bei den [4-Chlorbenzyliden]-verbindungen (vgl. Tabelle 3, Nr. 6 und 7) findet sich die schon oben beschriebene Reaktionsträgheit der Halo-

genderivate wieder und ist beim [4-Chlorbenzyliden]-4-chloranilin, das sich nur zu etwa einem Viertel umsetzen läßt, besonders stark ausgeprägt.

Die Eigenschaften der auf diese Weise dargestellten Produkte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Von ihnen waren bisher nur die des Benzylidenanilins (19,20) und die des Benzyliden-p-toluidins und -o-toluidins (21) bekannt.

Schiffsche Basen, die an den Kernen mit Methoxyl- oder Dimethylaminogruppen substituiert sind, setzen sich zwar relativ gut um, doch entstehen ausschließlich harzige Produkte. Weder beim [4-Methoxybenzyliden]-anilin noch beim 4-Benzylidenamino-anisol, [4-Dimethylaminobenzyliden]-anilin und Benzyliden-4-dimethylaminoanilin war es möglich niedermolekulare kristalline Produkte zu erhalten.

Ebenso reagiert [2-Oxybenzyliden]-anilin mit Mg-MgJ₂-Gemisch unter Bildung harziger Schmierer. [3-Oxybenzyliden]-anilin und 4-Benzylidenamino-phenol konnten infolge ihrer schlechten Löslichkeit in Äther-Benzol mit Mg-MgJ₂-Gemisch nicht umgesetzt werden.

TABELLE 4

Eigenschaften der Dimerprodukte aus
Benzylidenalkylaminen

Nr.	Dimeres Reduktionsprodukt	Schmp. der Base
1	N,N', α,α' -Tetraphenyläthylendiamin	134-136°
2	N,N'- Di-p-toluyll- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	138-140°
3	N,N'-Di-o-toluyll- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	124°
4	N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-toluyll-äthylendiamin	130°
5	N,N', α,α' -Tetra-p-toluylläthylendiamin	155-158°
6	N,N', α,α' -Tetra-p-chlorphenyl-äthylendiamin	190-192°
7	N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-chlorphenyl-äthylendiamin	194-195°
8	N,N'-Di-p-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	200-202°
9	N,N'-Di-m-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	153-155°
10	N,N'-Di-o-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	132°

Eutektische Schmelz- temp. der Base mit		Brechungsindex der Schmelze der Base			
		n	°C	n	°C
Acetanilid	110-113°	1,5700	195-199	1,5794	173-175
Phenacetin	122-125°				
Acetanilid	109-112°	1,5700	159-161	1,5794	139-142
Phenacetin	119-123°				
Acetanilid	106-111°	1,5700	160-163	1,5794	139-142
Phenacetin	119-124°				
Acetanilid	105-109°	1,5700	154-157	1,5794	135-137
Phenacetin	120-124°				
Acetanilid	111-114°	1,5609	162-165	1,5700	139-141
Phenacetin	129-132°				
Dicyanamid	192-210°	1,5794	211-214	1,5898	184-187
Salophen	178-181°				
Dicyanamid	194-210°	1,5794	188-191	1,5898	167-170
Salophen	177-179°				
Dicyanamid	200-210°	1,5700	204-207	1,5794	184-186
Salophen	184-186°				
Acetanilid	112-114°	1,5700	200-203	1,5794	182-185
Phenacetin	127-130°				
Acetanilid	108-112°	1,5700	187-189	1,5794	170-172
Phenacetin	121-125°				

2) Umsetzungen von Aldiminen mit Aluminiumamalgam.

Auch Aluminiumamalgam vermag aus Schiffschen Basen Diphenyläthylendiaminderivate zu bilden. O.ANSELMINO (20) und später auch W.STÜHMER und G.MESSWARB (21) erhielten dabei ausschließlich Dimerprodukte. H.THIES und H.SCHÖNENBERGER (1) beobachteten aber, daß auch erhebliche Mengen monomerer Amine entstehen, die bei der Reaktion mit Mg-MgJ₂-Gemisch nicht auftreten.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten nun feststellen, in welchem Umfang die beiden Reaktionsarten analog verlaufen. O.ANSELMINO führte die Umsetzung von Schiffschen Basen durch langsames Zutropfen von Wasser zu ihrer ätherischen Lösung in Gegenwart von aktiviertem Aluminium aus. Bei Benzylidenanilin und [4-Methyl-2-oxy-benzyliden]-anilin erhielt er in fast quantitativer Ausbeute N,N', α , α '-Tetraphenyläthylendiamin bzw. N,N'-Diphenyl- α , α '-di-(4-methyl-2-oxy-phenyl)-äthylendiamin. Auch W.STÜHMER und G.MESSWARB verwendeten dieses Verfahren zur Herstellung einer Reihe von Diphenyläthylendiaminderivaten.

Die Umsetzung von Schiffschen Basen in ätherischem Medium ist aber recht langwierig und liefert meist nur dann befriedigende Ausbeuten, wenn die Einwirkungsdauer auf wenigstens 24 Stunden, besser auf 40-48 Stunden bemessen wird.

Wesentlich schneller läuft die Reaktion ab, wenn man sie in Alkohol als Lösungsmittel und mit Aluminiumfolie als Reduktionsmittel vornimmt. Wird dabei in der Siedehitze gearbeitet, so ist die Umsetzung im allgemeinen schon nach zwei Stunden beendet, ohne daß die Ausbeuten Einbußen erleiden. Als Ausgangsmaterialien für die Reduktionen von Schiffschen Basen mit Aluminiumamalgam dienten die gleichen Benzylidenalkyl- und Benzylidenarylamine wie bei den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzungen mit Mg-MgJ₂-Gemisch.

Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt und zeigen, daß bei der Reduktion von Benzylidenalkylaminen mit Aluminiumamalgam stets auch monomere Produkte vom Typ des N-Alkylbenzylamins entstehen. Bei den Benzylidenarylaminen war ihre Isolierung dagegen nicht möglich. Offenbar

sind hier die Mengen so gering, daß eine Trennung von den grossen Mengen Dimerprodukt durch Destillation oder Kristallisation nicht gelingt.

Harzartige Nebenprodukte bilden sich bei der Umsetzung mit Aluminiumamalgam nur in sehr geringem Ausmaß. Die niedermolekularen Reaktionsprodukte lassen sich daher leicht und in grosser Reinheit gewinnen.

TABELLE 5

Umsetzungen von Aldiminen mit Aluminiumamalgam:

Nr.	Schiffsche Base	Dimeres Reduktionsprodukt		
		Ausbeute:		
		g	% d.Th.	Schmp.
1	N,N'-Dimethyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	8,7	55,6	135°
2	N,N'-Diäthyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	3,5	20,5	86-87°
3	N,N'-Dipropyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	6,5	35,2	83°
4	N,N'-Diisopropyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	5,9	31,9	119°
5	N,N'-Dibutyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	8,1	49,9	-
6	N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyl-äthylendiamin	8,9	45,4	151°
7	N,N'-Di- <i>β</i> -phenyläthyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	9,6	45,7	123°
8	N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	13,9	73,8	128°
9	N,N', α,α' -Tetraphenyl-äthylendiamin	15,1	82,8	134-136°
10	N,N'-Di- <i>p</i> -toluyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	15,3	78,2	138-140°
11	N,N'-Di- <i>o</i> -toluyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	14,0	71,6	124°
12	N,N'-Diphenyl- α,α' -di- <i>p</i> -toluyläthylendiamin	3,0	15,2	130°
13	N,N', α,α' -Tetra- <i>p</i> -toluyl-äthylendiamin	15,4	73,2	155-158°
14	N,N', α,α' -Tetra-4-chlorphenyläthylendiamin	12,1	48,1	190-192°
15	N,N'-Diphenyl- α,α' -di-4-chlorphenyläthylendiamin	9,8	45,2	194-195°
16	N,N'-Di-4-chlorphenyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	10,3	47,4	200-202°
17	N,N'-Di-3-chlorphenyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	9,3	42,8	153-155°
18	N,N'-Di-2-chlorphenyl- α,α' -diphenyläthylendiamin	9,6	44,5	132°

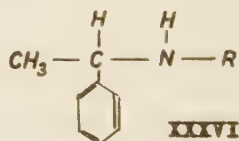
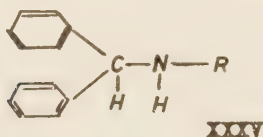
(Nr. 1 - 4 wurden als Hydrochloride gewonnen)

Nr.	Monomeres Reduktionsprodukt		
	Ausbeute		Siedepkt. d. Base
	g	% d.Th.	
1	1,8	14,9	77-80° / 12 mm Hg
2	2,1	15,5	79-83° / 12 mm Hg
3	2,3	15,4	102-108° / 12 mm Hg
4	1,7	11,4	111-112° / 12 mm Hg
5	4,3	26,4	115-120° / 12 mm Hg
6	7,4	37,6	114° / 0,03 mm Hg
7	6,4	30,4	122-125° / 0,03 mm Hg
8	2,0	10,4	75-78° / 0,03 mm Hg
9	-	-	-
10	-	-	-
11	-	-	-
12	-	-	-
13	-	-	-
14	-	-	-
15	-	-	-
16	-	-	-
17	-	-	-
18	-	-	-

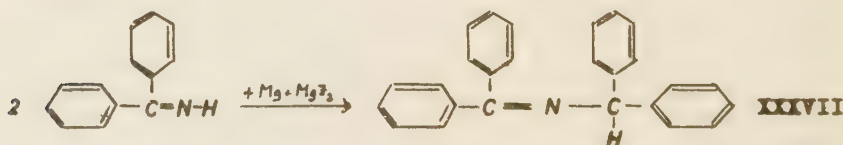
II) Umsetzung von Ketiminen.

1) Reaktionen der Ketimine mit dem binären Gemisch Mg-MgJ₂.

Die Möglichkeit der Umsetzung von Mg-MgJ₂-Gemisch mit Ketiminen ist von W.E.BACHMANN (19) schon am Beispiel des Benzophenonanils kurz aufgezeigt worden. Er erhielt ausschließlich das monomere Reduktionsprodukt Benzhydrylanilin. Da diese Reaktionsweise erheblich von den schon beschriebenen Befunden bei den Aldiminen abweicht, erschien es von Interesse das Verhalten der Ketimine an einer Reihe von Schiffischen Basen aus Benzophenon und Acetophenon mit verschiedenen Aminosäuren eingehender zu untersuchen. Bearbeitet wurden Benzophenonimin, Benzophenonmethylimin, Benzophenonäthylimin, Benzophenonanil und Acetophenonanil. Mit Ausnahme des Benzophenonimins und des Acetophenonanils reagieren diese Ketimine mit dem Mg-MgJ₂-Gemisch recht glatt und ohne Harzbildung. Jedoch entstehen dabei keine Dimerprodukte, sondern wie Tabelle 6 zeigt, in guter Ausbeute monomere Benzhydrylamin- (XXXV) bzw. -Phenyläthylaminderivate (XXXVI).



Auch Benzophenonimin liefert kein Dimeres, sondern wie auch G.E.P.SMITH jr. und F.W.BERGSTROM (22) feststellte, neben harzartigen Produkten hauptsächlich Benzhydrylidenbenzhydrylamin (XXXVII).



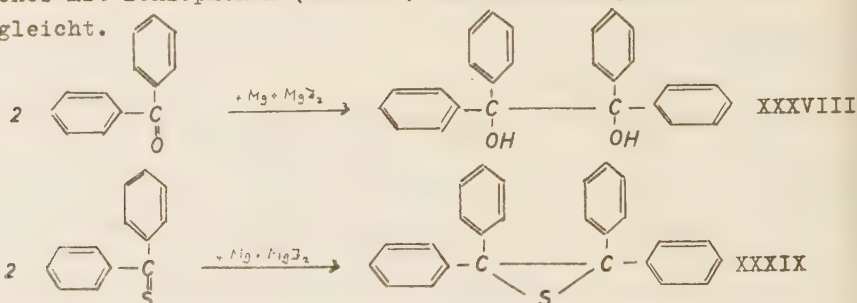
Die Bildung dieser Verbindung erscheint recht außergewöhnlich, wenn man sie mit den Reaktionsprodukten des Mg-MgJ₂-Ge-

TABELLE 6

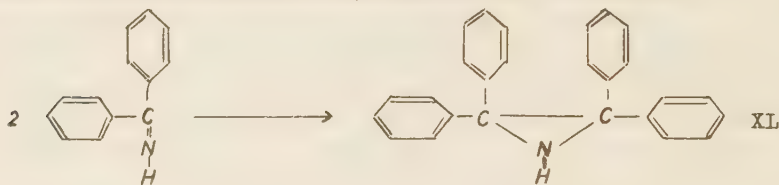
Umsetzungen von Ketiminen mit Mg-MgJ₂-Gemisch:

Nr.	Schiffsche Base	Reduktionsprodukt	Ausbeute	
			g	% d.Th.
1	Benzophenonimin	Benzhydryliden-benzhydrylamin	5,4	62,8
2	Benzophenon-methylimin	Benzhydryl-methylamin	6,4	55,0
3	Benzophenon-äthylimin	Benzhydryl-äthylamin	7,6	61,5
4	Benzophenon-anil	Benzhydryl-anilin	11,5	89,5
5	Acetophenon-anil	α-Phenyläthyl-anilin	5,2	52,8

misches mit Benzophenon (XXXVIII) und Thiobenzophenon (XXXIX) vergleicht.



In Analogie zur Reaktionsweise des Thiobenzophenons käme für das Benzophenonimin neben der Bildung von Benzhydrylidenbenzhydrylamin (XXXVII) auch noch die Bildung von 2,2,3,3-Tetraphenyläthylenimin (XL) in Betracht.



Beide Verbindungen besitzen die gleiche Summenformel. Der Mischschmelzpunkt der aufgefundenen Substanz mit authentischem Benzhydrylidenbenzhydrylamin aus Benzophenonchlorid und Benzhydrylamin (23) spricht für die Identität beider Verbindungen. In die gleiche Richtung weist auch der Vergleich der Infrarotspektren *) der aufgefundenen Substanz und des authentischen Benzhydrylidenbenzhydrylamins (Abb.2) mit dem Spektrum des 2,2-Diphenyl-3-methyläthylenimins **) (Abb.3).

*) Für die Anfertigung der IR-Spektren bin ich Herrn Dr. E. B i e k e r t (Max-Planck-Institut für Biochemie, München) und Herrn Dr. W. S t e i d l e (Chem.-pharm. Fabrik Dr. Karl Thomae, Biberach a.d.Riss) zu besonderem Dank verpflichtet.

**) Da 2,2,3,3-Tetraphenyläthylenimin sich - offenbar wegen sterischer Hinderung - nicht herstellen ließ, wurde das 2,2-Diphenyl-3-methyläthylenimin nach J.Hoch (24) und K.N.Campbell und Mitarbeitern (25) als Vergleichssubstanz herangezogen.

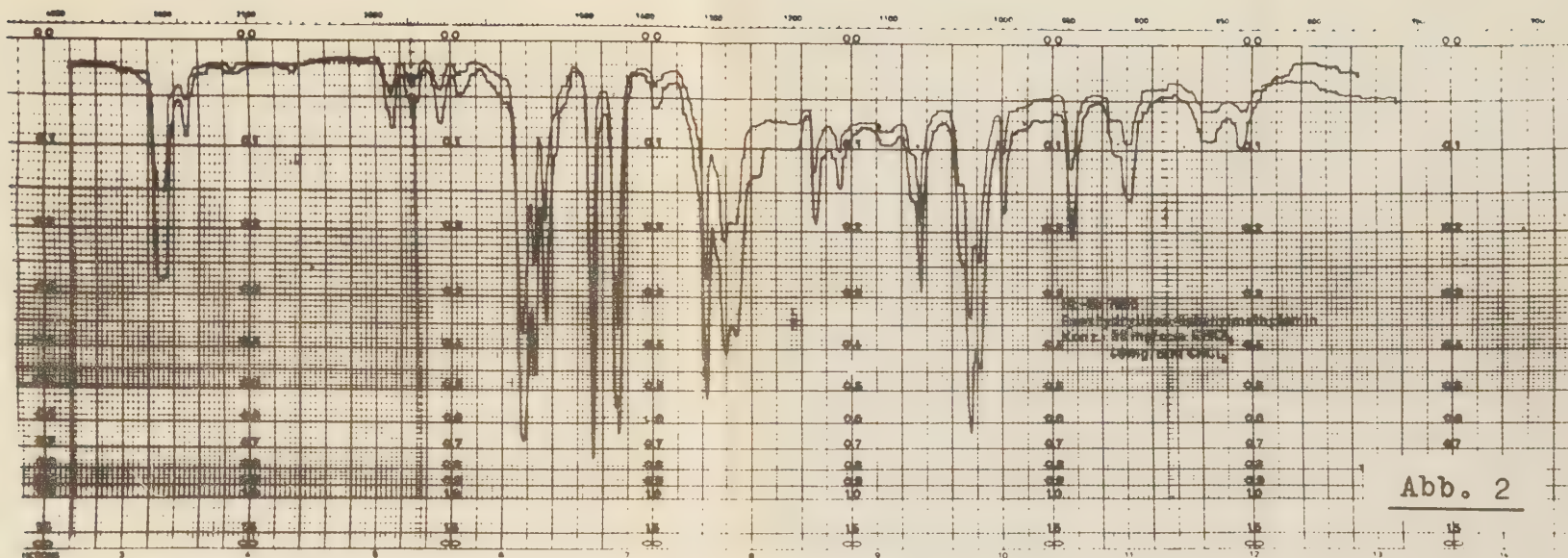
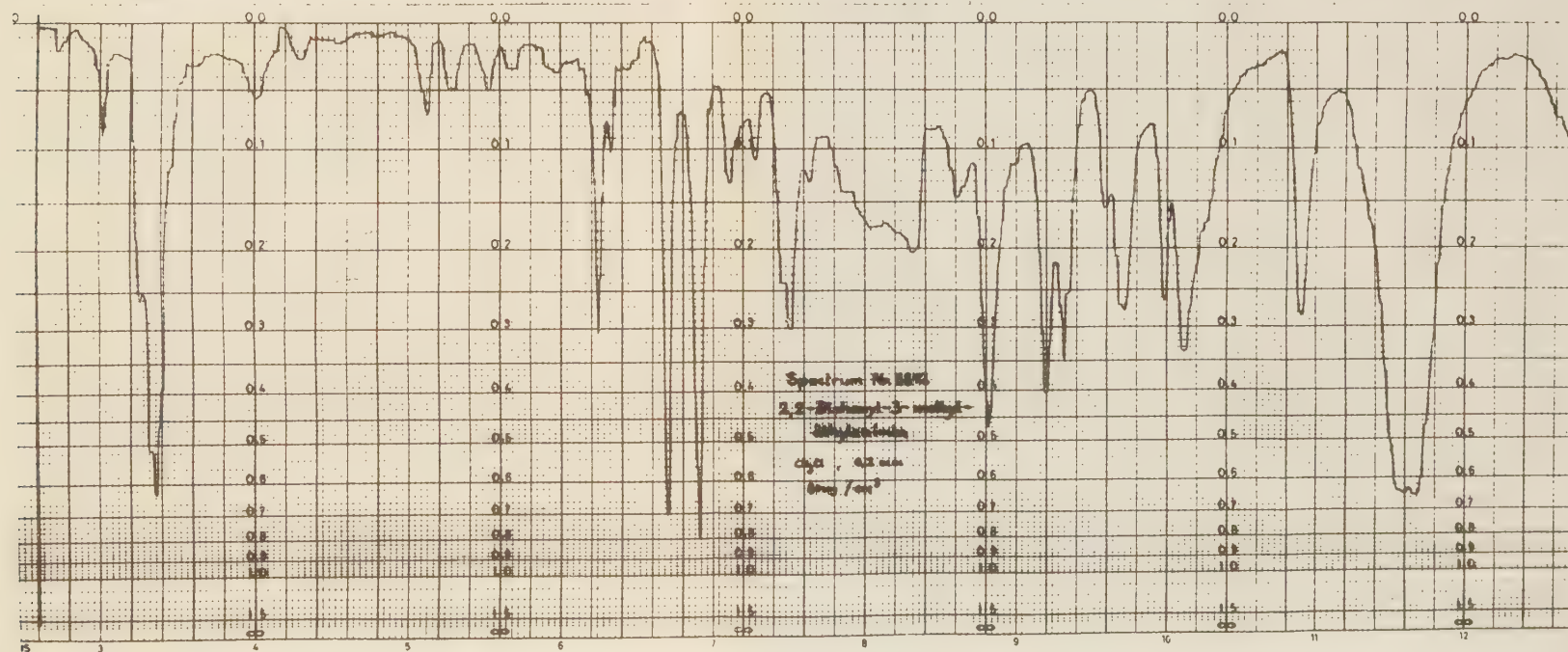


Abb. 2



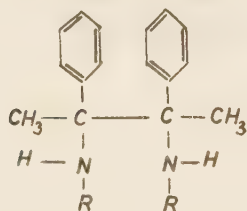
Infrarotspektren von Benzhydrylidenbenzhydrylamin (Abb.2)
 und 2,2-Diphenyl-3-methyläthylenimin (Abb.3):

Die beiden ersten Spektren stimmen völlig überein und sind insbesondere durch die für die Schiffischen Basen charakteristische Valenzschwingungsbande der C=N-Bindung bei $6,17\mu$ gekennzeichnet, während die Valenzschwingungsbande der >N-H-Bindung bei $3,03\mu$ fehlt. Diese Bande ist andererseits im Spektrum des 2,2-Diphenyl-3-methyläthylenimins scharf ausgeprägt, während hier die Bande der C=N-Valenzschwingung bei $6,17\mu$ fehlt - die starke Absorptionsbande in Abb.3 bei $6,24\mu$ ist Valenzschwingungen der aromatischen Systeme zuzuschreiben.

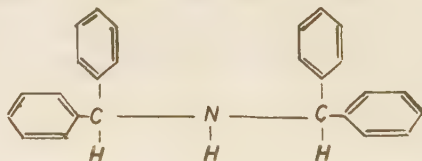
Die Eigenschaften der aus den Ketiminen durch Einwirkung von Mg-MgJ₂-Gemisch entstehenden Produkte sind in Tabelle 7 (Seite 30) zusammengefaßt.

2) Reaktionen der Ketimine mit Aluminiumamalgam.

Von den Ketiminen liefern Benzophenonmethylinimin, Benzophenonäthylimin und Benzophenonanil bei der Umsetzung mit Aluminiumamalgam, wie Tabelle 8 zeigt, in nahezu quantitativer Ausbeute die gleichen substituierten Benzhydrylamine wie bei der Einwirkung von Mg-MgJ₂-Gemisch. Acetophenonanil bildet dagegen analog den Aldiminen neben beträchtlichen Mengen Harz das dimere Reduktionsprodukt N,N',α,α'-Tetraphenyl-α,α'-dimethyläthylendi-amin (2,3-Dianilino-2,3-diphenylbutan, XLI). Benzophenonimin gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam Benzhydrylamin und Dibenzhydrylamin (XLII).



XLI



XLII

Die Eigenschaften der mit Aluminiumamalgam neu gewonnenen Verbindungen sind in Tabelle 7 mit aufgeführt.

TABELLE 7

Umsetzungen von Ketiminen mit Aluminiumamalgam:

Nr.	Schiffsche Base	Reduktionsprodukt	Ausbeute	
			g	% d.Th.
1	Benzophenonimin	a) Benzhydrylamin	4,8	52,4
		b) Dibenzhydrylamin	3,6	41,2
2	Benzophenonmethylimin	Benzhydrylmethylamin	9,9	85,1
3	Benzophenonäthylimin	Benzhydryläthylamin	10,6	85,9
4	Benzophenonanil	Benzhydrylanilin	11,2	87,1
5	Acetophenonanil	a) α -Phenyläthylanilin	1,4	14,2
		b) 2,3-Dianilino-2,3-diphenylbutan	4,7	47,9

TABELLE 8

Eigenschaften der bei der Reduktion von
Ketiminen entstehenden Produkte:

Nr.	Reduktionsprodukt	Base	Hydrochlorid
1	Benzhydrylamin	Sdp. 99-102° / 0,03 mm Sdp. 158-161° / 12 mm	Schmp. 265-266°
2	Benzhydryliden- benzhydrylamin	Schmp. 152°	-
3	Dibenzhydrylamin	Schmp. 142°	-
4	Benzhydryl- methylamin	Sdp. 91-96° / 0,03 mm Sdp. 154-157° / 12 mm Schmp. 47°	Schmp. 244-246°
5	Benzhydryl- äthylamin	Sdp. 102-107° / 0,03 mm Sdp. 161-163° / 12 mm	Schmp. 254-256°
6	Benzhydryl- anilin	Schmp. 56-58°	-
7	α -Phenyläthyl- anilin	Sdp. 165-168° / 12 mm	-
8	2,3-Dianilino- 2,3-diphenylbutan	Schmp. 176-178	-

III) Diskussion der Ergebnisse

1) Das Verhalten der Aldimine.

Die Umsetzungen von Mg-MgJ_2 -Gemisch und von Aluminiumamalgam mit Aldiminen führen durch dimerisierende Reduktion zwar zu den gleichen Äthylendiaminderivaten als Hauptprodukten. Während Mg-MgJ_2 -Gemisch aus Aldiminen neben den Diaminen noch harzartige Produkte bildet, treten bei Aluminiumamalgam statt dessen monomere Amine auf. Die Ausbeuten beider Verfahren an Dimerprodukten weichen bei am Kern nicht substituierten Schiffschen Basen nicht wesentlich voneinander ab. Sie liegen bei Benzylidenalkylaminen zwischen 15 und 50% der Theorie, bei Benzylidenaralkylaminen um 50% und steigen schließlich bei den Benzylidenarylaminen bis auf etwa 90% an.

Anders liegen die Verhältnisse bei den am Kern substituierten Schiffschen Basen. Hier treten erhebliche Verschiebungen der Ausbeuten an Haupt- und Nebenprodukten auf. Besonders bei den Reaktionen mit Mg-MgJ_2 -Gemisch ist die Bildung von Dimerprodukten zugunsten harzartiger Schmieren weit herabgesetzt. Wie der Vergleich der Werte in Tabelle 3 zeigt, scheint die Methylgruppe an der Aldehydkomponente die dimerisierende Reduktion besonders stark zu beeinträchtigen, da (4-Methylbenzyliden)-anilin und (4-Methylbenzyliden)-p-toluidin nur 6,1% bzw. 4,3% Dimerprodukte liefern, gegenüber 91,7% und 85,2% bei den nicht an der Aldehydkomponente substituierten Verbindungen Benzylidenanilin und Benzyliden-p-toluidin.

Nicht ganz so ausgeprägt sind die Abweichungen beim (4-Chlorbenzyliden)-anilin und (4-Chlorbenzyliden)-4-Chloranilin mit Ausbeuten an Dimerprodukten von 21,3% und 8,8% gegenüber 91,7% beim Benzylidenanilin und 42,6% beim Benzyliden-4-chloranilin.

Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam treten die Einflüsse der Substituenten nicht so deutlich in Erscheinung. Nur bei (4-Methylbenzyliden)-anilin bleibt die Bildung von Diaminen mit 15,2% weit hinter der von harzigen Produkten zurück, während beim (4-Methylbenzyliden)-p-toluidin im

Vergleich zum Benzyliden-p-toluidin kaum eine Änderung der Ausbeute bemerkbar ist.

Die Halogensubstitution an den Kernen setzt die Ausbeuten an Dimerprodukten bei der Aluminiumamalgamreduktion zwar auf etwa die Hälfte herab (42,8% bis 48,1% gegenüber 82,8% beim Benzylidenanilin), doch ist diese Änderung nicht wie bei der Umsetzung mit Mg-MgJ₂-Gemisch durch erhöhte Bildung von harzartigen Produkten, sondern durch verminderte Reaktionsfreudigkeit bedingt (vgl. Seite 14).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die unterschiedliche Bildung von Dimerprodukten offenbar in engem Zusammenhang mit der Polarität der C=N-Bindung der Schiff-schen Basen steht, die ihrerseits durch die Basizität der Stickstoffkomponente und durch die Substituenten an den aromatischen Kernen bestimmt wird. Es entsteht umso mehr dimeres Produkt und umso weniger Harz, je schwächer die basische Komponente ist, je mehr also der Wirkungsbereich der Bindungselektronen der C=N-Bindung in Richtung auf den Stickstoff deformiert ist. Anscheinend vermögen Substituenten am Kern der Aldehydkomponente der Schiff-schen Basen diese Deformation zu schwächen, sodaß dann wie beim (4-Methylbenzyliden)-anilin wieder vermehrte Harzbildung eintritt.

Offensichtlich beeinflussen Substituenten am Kern die Reaktion der Schiff-schen Basen mit Mg-MgJ₂-Gemisch stärker als die Umsetzung mit Aluminiumamalgam. Das kommt auch in dem Verhalten von Schiff-schen Basen mit Phenolcharakter zum Ausdruck. Während es nach O. ANSELMINO (20) ohne Schwierigkeit gelingt (4-Methyl-2-oxybenzyliden)-anilin mit Aluminiumamalgam zu vollständig reduzierend zu dimerisieren, liefert (2-Oxybenzyliden)-anilin *) mit Mg-MgJ₂-Gemisch ausschließlich harzige Schmierer.

*) (3-Oxybenzyliden)-anilin und (4-Oxybenzyliden)-anilin waren infolge ihrer schlechten Löslichkeit in Äther-Benzol mit Mg-MgJ₂-Gemisch nicht zur Reaktion zu bringen.

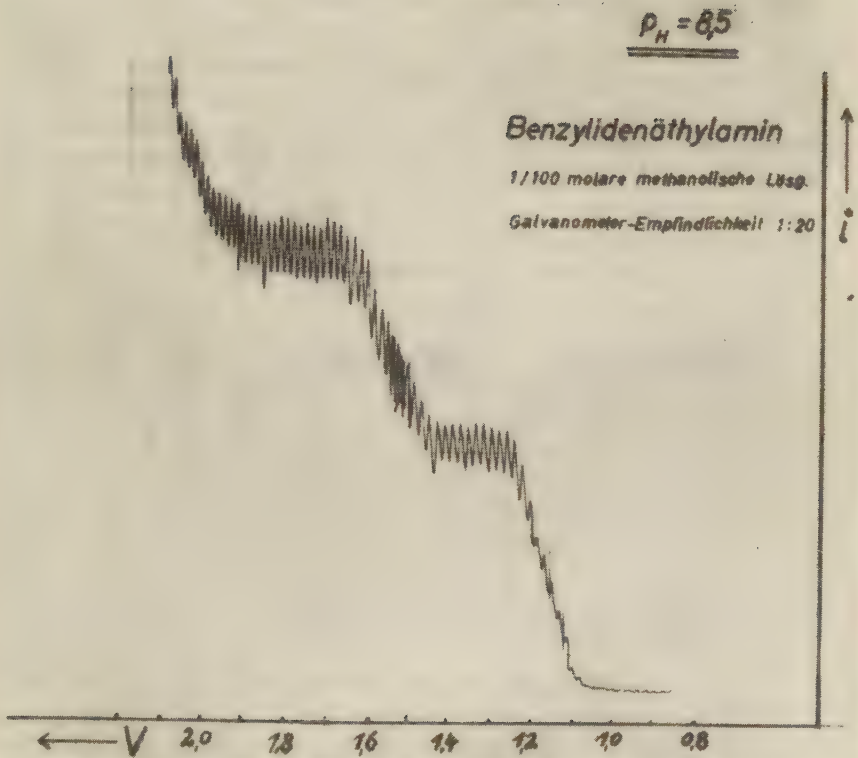


Abb.4: Polarogramm eines Aldimins (aufgenommen mit dem Polarographen nach Dr. B. L a n g e).

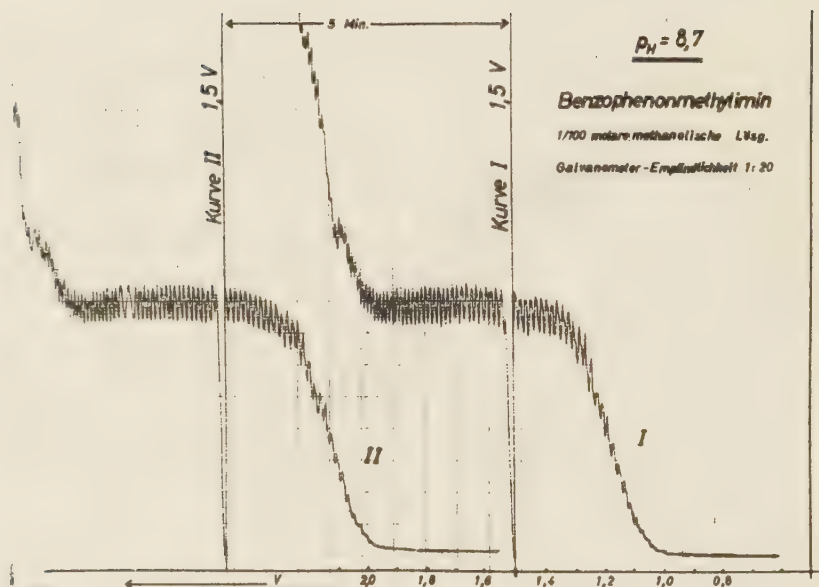


Abb. 5: Polarogramm eines Ketimins (aufgenommen mit dem Polarographen nach Dr. B. L a n g e).

Die beiden Kurven wurden am gleichen Reaktionsgemisch in Abständen von 5 Minuten aufgenommen.

Der starke Ausschlag des Galvanometers bei 1,5 V ist apparativ bedingt und wird durch Umschaltung des Spannungspotentiometers vom Bereich 0 - 1,5 V auf 1,5 - 3,0 V hervorgerufen.

2) Das Verhalten der Ketimine.

Im Gegensatz zu den Aldiminen liefern die untersuchten Ketimine mit Mg-MgJ_2 -Gemisch und mit Aluminiumamalgam vornehmlich monomere Reduktionsprodukte. So werden die untersuchten Benzophenonimine fast ausschließlich in Benzhydrylaminderivate übergeführt. Für dieses abweichende Verhalten der Ketimine dürfte in erster Linie wiederum eine Beeinflussung der Polarität der C=N -Bindung verantwortlich sein, die hier offenbar vom zweiten Benzolkern des Benzophenons ausgeht.

Dafür spricht auch das unterschiedliche polarographische Verhalten von Aldiminen und Ketiminen. Wie orientierende Versuche gezeigt haben, ergeben Aldimine im Bereich von $p_H 7 - p_H 11$ zweistufige Reduktionskurven (Abb.4), während man bei Ketiminen unter den gleichen Bedingungen ausschließlich einstufige Diagramme findet (Abb.5). Nach L.HOLLECK und B.KASTENING (26) kann das zweistufige Polarogramm der Aldimine durch die Annahme erklärt werden, daß die Reaktion der ersten Potentialstufe 1-elektronig verläuft und zur Aufnahme von nur einem Wasserstoffatom führt, wodurch Radikale entstehen. Das zweite Elektron bzw. Wasserstoffatom, das die Überführung in das Monoamin vollendet, wird erst in einer deutlich abgesetzten Stufe mit wesentlich höherem Elektronenpotential aufgenommen.

Die in der 1. Stufe gebildeten Radikale entsprechen vollkommen den bei der Mg-MgJ_2 -Reaktion auftretenden Aldimylradikalen (vgl. Seite 5). Das tritt besonders deutlich bei der Umsetzung von Benzylidenanilin in Erscheinung, die in fast quantitativer Ausbeute zum dimeren Reduktionsprodukt führt. Hier hat sich eindeutig zeigen lassen, daß pro Mol Schiffsche Base jeweils genau 1 Mol $\cdot\text{MgJ}$ -Radikal aufgenommen wird (vgl. Versuch c, Seite 48).

Bei den Benzophenonimininen lassen die Polarogramme in allen Fällen nur eine Reduktionsstufe erkennen. Offenbar liegen hier die Potentiale der 1. und 2. Stufe infolge geringer Deformation der C=N -Bindung so nahe beieinander, daß die Stufenbildung nicht mehr erkennbar ist. Wegen des geringen Potentialunterschiedes erfolgt die Aufnahme von zwei Elektronen bzw. Wasserstoffatomen prak-

tisch gleichzeitig und führt so zur ausschließlichen Bildung von monomeren Reduktionsprodukten. Analog werden bei den Umsetzungen mit Mg-MgJ_2 -Gemisch von den Benzophenoniminen jeweils zwei MgJ -Radikale pro Mol Schiffsche Base aufgenommen (vgl. Versuch 6, Seite 57).

Neben der Polarität der C=N -Bindung sind aber auch noch Einflüsse der sterischen Hinderung bei der Reaktion der Benzophenonimine mit Mg-MgJ_2 -Gemisch und Aluminiumamalgam wirksam. Das zeigen vor allem die Kalottenmodelle der dabei zu erwartenden Reduktionsprodukte.

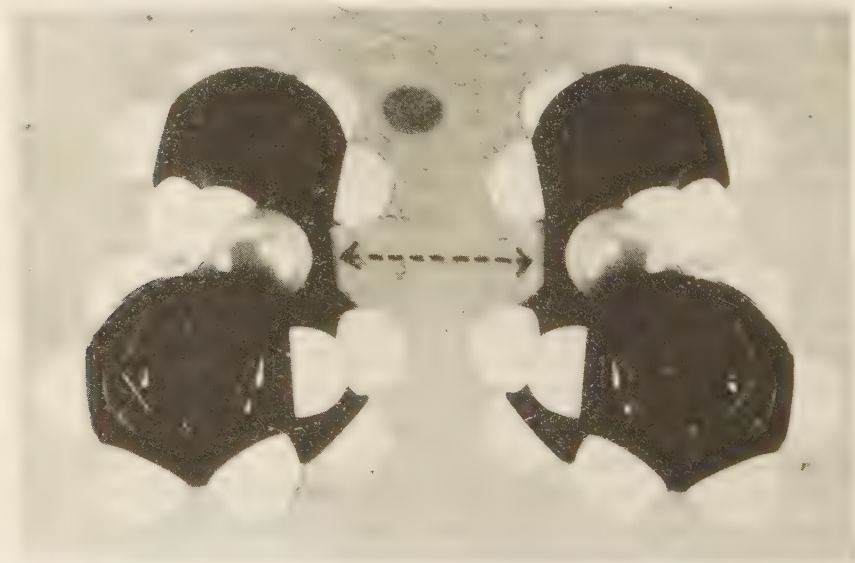


Abb.6 Kalottenmodell zur Veranschaulichung der sterischen Hinderung bei der Bildung des $\text{N,N',}\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Hexaphenyläthylendiamin aus Benzophenonanil.

Wie man aus Abb.6 ersieht, ist es nicht möglich, das Kalottenmodell des $\text{N,N',}\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Hexaphenyläthylendiamin, das sich aus Benzophenonanil bilden müßte, aufzubauen. Die Häufung der Benzolkerne verhindert das Zustandekommen der C-C -Bindung in der Äthylengruppe. Bei den Benzophenonalkylaminen lassen sich die Modelle der entsprechenden Äthylendiaminderivate zwar aufbauen, doch steht die C-C -Bindung der Äthylengruppe hier unter so starker Spannung, daß die Modelle schon bei der

geringsten Drehung der Teilstücke auseinanderfallen.

Beim Modell des Dimerproduktes aus Benzophenonimin ist die Spannung wesentlich geringer und man sollte daher erwarten, daß dimerisierende Reduktion eintreten würde.

Ihr Ausbleiben kann als Zeichen dafür gelten, daß die Beeinflussung der Polarität der C=N-Bindung in den Benzophenoniminen durch den zweiten Benzolkern die Hauptursache für die unterschiedliche Reaktionsweise gegenüber den Aldiminen darstellt.

Der Reaktionsmechanismus der Bildung von Benzhydrylidenbenzhydrylamin aus Benzophenonimin und Mg-MgJ₂-Gemisch (vgl. Seite 24) ist noch ungeklärt. Es hat den Anschein, daß zunächst ein Teil des Benzophenonimins zu Benzhydrylamin reduziert wird, das sich dann mit nicht umgesetztem Benzophenonimin unter Austritt von NH₃ zu Benzhydrylidenbenzhydrylamin kondensiert. Wie die MgJ-Radikale in diesen Vorgang eingreifen, insbesondere wie sie an der Bildung der neuen Schiffischen Base mitwirken, muß vorläufig offenbleiben.

Auch mit Aluminiumamalgam bildet Benzophenonimin primär offenbar Benzhydrylidenbenzhydrylamin, das aber sofort zum Dibenzhydrylamin weiter reduziert wird.

3) Vergleich der Reduktionswirkungen von Mg-MgJ₂-Gemisch und Aluminiumamalgam.

Der Vergleich der beiden Reduktionsmethoden zeigt, daß Aluminiumamalgam durchwegs bessere Ergebnisse liefert. Neben der geringen Harzbildung und der dadurch erleichterten Reinigung der kristallinen Reduktionsprodukte, ist vor allem auch die kürzere Reaktionsdauer und die einfache Handhabung des Verfahrens hervorzuheben. Während die Umsetzung der Schiffschen Basen mit Mg-MgJ₂-Gemisch im allgemeinen mehrere Tage dauert, kann man sie mit Aluminiumamalgam in 2-3 Stunden durchführen.

B) Experimenteller Teil

I) Die Umsetzung von Benzylidenalkylaminen mit Mg-MgJ₂-Mischungen in Äther-Benzollösung.

Die Umsetzung der Benzylidenalkylamine erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen:

2,4 g (= 0,1 g-atom) Magnesiumpulver und 12,7 g (= 0,1 g-atom) Jod werden mit 20 ml wasserfreiem Äther und 30 ml wasserfreiem Benzol bis zum Verschwinden der Jodfärbung geschüttelt. Diese Mischung wird unter Einleiten von Stickstoff mit einer Lösung von 0,1 mol Schiffischer Base in 30 ml wasserfreiem Benzol versetzt und anschließend geschüttelt, bis sich das Magnesium fast gelöst hat. Nach Hydrolysieren mit Eiswasser wird das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd mit Essigsäure in Lösung gebracht. Hierzu sind im allgemeinen 16 g (=0,09 mol) Essigsäure 30 %ig erforderlich. Man trennt die Äther-Benzol-Phase ab, extrahiert die wässrige Phase noch 2-3 mal mit Benzol, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat und sättigt nach Zusatz von 30 ml Äther mit HCl-Gas. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein sirupöser, grüner oder brauner Rückstand, das Rohchlorhydrat, das in einer Versuchsreihe mit Aceton, in einer zweiten Versuchsreihe mit Dioxan kurz aufgekocht und dann über Nacht in den Eisschrank gestellt wird. Das ausgefallene Diamindihydrochlorid nutschts man ab und kristallisiert es aus Methanol/Äther um.

Produkte mit cyclischen Substituenten am Stickstoff können auch ohne Einleiten von HCl-Gas nach Abdestillieren des Äthers und Benzols durch Verrühren des Abdampfrückstandes der Äther-Benzol-Lösung mit Methanol direkt als Basen kristallisiert werden.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1. Reaktion von Benzylidenmethylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 8,3 g N,N'-Dimethyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 53 % der Theorie;
- b) mit Dioxan 6,8 g N,N'-Dimethyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 43 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 304° aus Methanol/Äther. Mischschmp. mit dem früher durch Grignardreaktion (1) gewonnenen Produkt 304° .

2. Reaktion von Benzylidenäthylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 3,8 g N,N'-Diäthyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 22 % der Theorie;
- b) mit Dioxan 2,1 g N,N'-Diäthyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 12 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 261° aus Methanol/Äther. Mischschmp. mit dem früher durch Grignardreaktion gewonnenen Produkt 261° .

3. Reaktion von Benzylidenpropylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 6,5 g N,N'-Dipropyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 35 % der Theorie;
- b) mit Dioxan 3,7 g N,N'-Dipropyl- α,α' -diphenyläthylendiamindihydrochlorid, entsprechend 20 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 205° aus Methanol/Äther;

Base: N,N'-Dipropyl- α,α' -diphenyläthylendiamin gewonnen durch Schütteln des Dihydrochlorids mit Natronlauge und Äther. Schmp. 83° aus Petroläther. Mischschmp. mit dem durch Aluminiumamalgamreduktion gewonnenen Produkt (vgl. Abschn.III) betrug ebenfalls 83° .

$C_{20}H_{28}N_2$	Ber. C 81,05%	H 9,52%	N 9,43%
	Gef. 80,98%	9,50%	9,41% *)

4. Reaktion von Benzylidenisopropylamin mit $Mg-MgJ_2$.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 2,2 g N,N'-Diisopropyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 12 % der
Theorie;
- b) mit Dioxan 2,8 g N,N'-Diisopropyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 15 % der
Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 250-255° aus Methanol/Äther.

Base: N,N'-Diisopropyl- α,α' -diphenyläthylendiamin gewonnen
durch Schütteln des Dihydrochlorids mit Natron-
lauge und Äther. Schmp. 119° aus Petroläther.
Mischschmp. mit dem durch Aluminiumamalgam-
reduktion gewonnenen Produkt (vgl. Abschn.III)
betrug gleichfalls 119°.

$C_{20}H_{28}N_2$	Ber. C 81,05%	H 9,52%	N 9,43%
	Gef. 81,17%	9,56%	9,22%

5. Reaktion von Benzylidenbutylamin mit $Mg-MgJ_2$.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Dioxan 4,2 g N,N'-Dibutyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 21 % der
Theorie.
- b) Der Äther-Benzol-Rückstand im Vakuum destilliert ergab
7,8 g N,N'-Dibutyl- α,α' -diphenyläthylendiamin
($Kp_1 = 160-170^\circ$), entsprechend 48% der Theo-
rie, während 8,0 g Harz zurückblieben.

Dihydrochlorid: Schmp. 185-220° aus Methanol/Äther,
Mischschmp. mit dem früher durch Grignard-
reaktion gewonnenen Produkt 185-220°.

*) Für die Durchführung der Mikroelementaranalysen bin ich
der Mikroanalytischen Abteilung der Firma Knoll AG., Chemische
Fabriken, Ludwigshafen am Rhein, zu besonderem Dank ver-
pflichtet.

6. Reaktion von Benzylidenbenzylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 11,9 g N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 51 % der
Theorie;
- b) mit Dioxan 12,6 g N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 54 % der
Theorie.
- c) der Äther-Benzol-Rückstand mit Methanol versetzt ergab
9,2 g N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amin, entsprechend 47 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 235-236° aus Methanol/Äther.

Base: Schmp. 151° aus Methanol. Mischschmp. mit dem durch
Aluminiumamalgamreduktion gewonnenen Pro-
dukt (vgl. Abschn.III) betrug gleich-
falls 151°.

7. Reaktion von Benzyliden- β -phenyläthylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 13,5 g N,N'-Di- β -phenyläthyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamindihydrochlorid, entsprechend
55 % der Theorie;
- b) mit Dioxan 13,0 g N,N'-Di- β -phenyläthyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamindihydrochlorid, entsprechend
53 % der Theorie.
- c) Der Äther-Benzol-Rückstand mit Methanol versetzt ergab
11,0 g N,N'-Di- β -phenyläthyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamin, entsprechend 52 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 239-240° aus Methanol/Äther.

Base: Schmp. 123° aus Methanol. Mischschmp. mit dem durch
Aluminiumamalgamreduktion gewonnenen Produkt
(vgl. Abschn.III) betrug gleichfalls 123°.

$C_{30}H_{32}N_2$	Ber. C 85,67%	H 7,67%	N 6,66%
	Gef. 85,71%	7,71%	6,56%

8. Reaktion von Benzylidencyclohexylamin mit Mg-MgJ₂.

Das Rohchlorhydrat ergab beim Behandeln

- a) mit Aceton 3,6 g N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyläthylendi-

amindihydrochlorid, entsprechend 16 % der Theorie;

b) mit Dioxan 10,5 g N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyläthylendi-
amindihydrochlorid, entsprechend 47 % der Theorie.

c) Der Äther-Benzol-Rückstand mit Methanol versetzt ergab
1,2 g N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamin, entsprechend 6,4 % der Theorie.

Dihydrochlorid: Schmp. 261-263° aus Methanol/Äther.

Base: Schmp. 128° aus Methanol. Mischschmp. mit dem durch
Aluminiumamalgamreduktion gewonnenen Produkt
(vgl. Abschn.III) betrug gleichfalls 128°.

II) Die Umsetzung von Benzylidenarylaminen mit Mg-MgJ₂-Mischungen in Äther-Benzollösung.

a) Reaktionen mit nicht oder mit Methylgruppen substituierten Benzylidenarylaminen.

Die Umsetzung der Benzylidenarylamine erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen:

2,4g (=0,1g-atom) Magnesiumpulver und 12,7g (=0,1g-atom) Jod werden mit 20 ml wasserfreiem Äther und 30 ml wasserfreiem Benzol bis zum Verschwinden der Jodfärbung geschüttelt. Diese Mischung wird unter Einleiten von Stickstoff mit einer Lösung von 0,1 ml Schiff'scher Base in 30 ml wasserfreiem Benzol versetzt und anschließend geschüttelt, bis sich das Magnesium fast gelöst hat. Nach Hydrolysieren mit Eiswasser wird das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd mit Essigsäure in Lösung gebracht. Hierzu sind im allgemeinen 16g (=0,08 mol) Essigsäure (30%ig) erforderlich. Man trennt die Äther-Benzol-Phase ab, extrahiert die wässrige Phase noch 2-3mal mit Benzol, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat und destilliert die Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird kurz mit Methanol aufgeköcht und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Das ausgefallene Äthylendiamin wird abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1.) Reaktion von Benzylidenanilin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 16,7g N,N', α , α '-Tetraphenyläthylendiamin, entsprechend 91,7% der Theorie.

Schmp. 134-136° aus Methanol.

2.) Reaktion von Benzyliden-p-toluidin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 17,0g N,N'-Di-p-toluyyl- α , α '-diphenyläthylendiamin, entsprechend 86,2% der Theorie.

Schmp. 138-140° aus Methanol.

3.) Reaktion von Benzyliden-o-toluidin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 15,7g N,N'-Di-o-toluyyl- α , α '-diphenyläthylendiamin, entsprechend 80,3% der Theorie.

Schmp. 124° aus Methanol.

4.) Reaktion von (4-Methylbenzyliden)-anilin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 1,2 g N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-toluyläthylen-
diamin, entsprechend 6,1% der Theorie.

Schmp. 130° aus Methanol.

C₂₈H₂₈N₂ Ber.: C 85,67% H 7,19% N 7,14%

Gef.: C 85,45% H 7,22% N 7,27%

5.) Reaktion von (4-Methylbenzyliden)-p-toluidin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 0,9 g N,N', α,α' -Tetra-p-toluyläthylen-
diamin, entsprechend 4,3% der Theorie.

Schmp. 155-158° aus Methanol.

C₃₀H₃₂N₂ Ber.: C 85,66% H 7,67% N 6,66%

Gef.: C 85,49% H 7,69% N 6,80%

b) Reaktionen mit chloresubstituierten Benzylidenarylaminen.

Die Umsetzung der chloresubstituierten Benzylidenarylamine erfolgt in der gleichen Weise, wie die der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Schiffschen Basen. Nur die Aufarbeitung muß infolge der Reaktionsträgheit der chloresubstituierten Benzylidenarylamine abgeändert werden.

Das von den Lösungsmitteln befreite Reaktionsgut wird 5 Minuten lang mit 30 ml konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, um das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial zu spalten. Nach dem Erkalten werden die Spaltprodukte durch Extrahieren mit Gasolin entfernt. Die salzsaure Phase wird neutralisiert und das ausgefallene Äthyldiamin dreimal mit etwa 10 ml Benzol ausgeschüttelt. Man trocknet dann die vereinigten Benzolphasen, die das Dimerprodukt enthalten und destilliert das Benzol ab. Der Rückstand wird mit der 2-3fachen Menge Methanol kurz aufgekocht und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Das auskristallisierte Äthyldiamin wird abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1.) Reaktion von (4-Chlorbenzyliden)-4-chloranilin mit Mg-MgJ₂.

Ausbeute: 2,2 g N,N', α,α' -Tetra-p-chlorphenyl-äthyldiamin,
entsprechend 8,8% der Theorie.

Schmp. 190-192° aus Methanol.

- 2.) Reaktion von (4-Chlorbenzyliden)-anilin mit Mg-MgJ₂.
 Ausbeute: 4,6 g N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-chlorphenyl-
 äthylendiamin, entsprechend 21,3% der Theorie.
 Schmp. 194-195° aus Methanol.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	Ber.: C 72,05% H 5,12% N 6,47%
	Gef.: C 72,65% H 5,35% N 6,43%

- 3.) Reaktion von Benzyliden-4-chloranilin mit Mg-MgJ₂.
 Ausbeute: 9,4 g N,N'-Di-p-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-
 äthylendiamin, entsprechend 42,6% der Theorie.
 Schmp. 200-202° aus Methanol.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	Ber.: C 72,05% H 5,12% N 6,47%
	Gef.: C 72,70% H 5,23% N 6,45%

- 4.) Reaktion von Benzyliden-3-chloranilin mit Mg-MgJ₂.
 Ausbeute: 3,8 g N,N'-Di-m-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-
 äthylendiamin, entsprechend 17,5% der Theorie.
 Schmp. 153-155° aus Methanol.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	Ber.: C 72,05% H 5,12% N 6,47%
	Gef.: C 71,91% H 5,10% N 6,53%

- 5.) Reaktion von Benzyliden-2-chloranilin mit Mg-MgJ₂.
 Ausbeute: 1,4 g N,N'-Di-o-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-
 äthylendiamin, entsprechend 6,5% der Theorie.
 Schmp. 132° aus Methanol.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2$	Ber.: C 72,05% H 5,12% N 6,47%
	Gef.: C 71,79% H 5,08% N 6,59%

Weitere Eigenschaften der dargestellten Verbindungen
 sind in Tabelle 2 und 4 aufgeführt.

c) Die Umsetzung von Benzylidenanilin mit $Mg-MgJ_2$ in der Abhängigkeit von der Zeit.

In einer Versuchsreihe von 12 Ansätzen wurde jeweils ein Gemisch von 0,9 g Magnesiumpulver (0,037 g-atom) und 4,2 g Jod (0,033 g-atom) in 30 ml Äther-Benzol mit einer Lösung von 5,5 g Benzylidenanilin (0,03 mol) in 10 ml Benzol, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, zur Reaktion gebracht. Im Abstand von durchweg 10 Minuten wurde je ein Ansatz entnommen und zur Bestimmung des umgesetzten Magnesiums wie

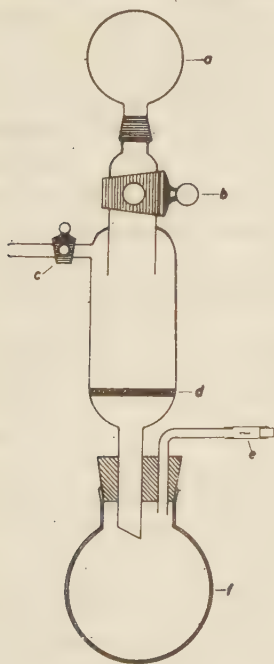


Abb.7: Apparat zum Filtrieren unter Stickstoff.

- a = Reaktionsgefäß,
- b = Glashahn mit weiter Bohrung,
- c = Anschlußstutzen zur N-Bombe,
- d = Nutsche mit großporiger Glasfritte,
- e = Ventil zum Ableiten des Stickstoffes.

folgt aufgearbeitet:

Zunächst wurde das überschüssige metallische Magnesium mit Hilfe nebenstehender Apparatur (Abb.6) unter Stickstoff vom Reaktionsgut abfiltriert. Dazu wurde die mit Stickstoff gefüllte Apparatur mit dem Gefäß a verbunden und dann so gedreht, daß das Reaktionsgemisch aus a durch den Hahn b auf die Nutsche d fließen konnte. Dann wurde die Flüssigkeit unter Stickstoffdruck in das Hydrolysegefäß f gepreßt und mit 5 ml Wasser hydrolysiert. Das abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wurde abgenutscht, mit Benzol gewaschen und in 35 ml n-Salzsäure gelöst. Durch Rücktitration mit n-Kalilauge wurde dann das umgesetzte Magnesium bestimmt, das dem ausgeschiedenem Magnesium entspricht. Aus der Äther-Benzol-Phase wurden schließlich, wie im Abschnitt a beschrieben, die Äthylendiamine gewonnen und nach dem Trocknen im Exsikkator durch Wägung bestimmt.

E r g e b n i s s e :

Reaktions- dauer	Verbrauch n-HCl ml		praktische Ausbeute g	
		Mittelwert		Mittelwert
10 Min.	3,05 3,37	3,21	- -	- -
20 Min.	9,58 9,33	9,45	0,52 0,33	0,42
30 Min.	21,09 20,55	20,82	2,47 2,13	2,30
35 Min.	29,30 28,62	28,96	4,16 3,89	4,02
40 Min.	29,34 29,90	29,62	4,43 4,22	4,32
50 Min.	29,01 29,96	29,48	4,10 4,48	4,29
Die graphische Darstellung dieser Mittelwerte zeigt die Abb.1 auf Seite 13.				

III) Die Umsetzung von Aldiminen mit Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung.

Die Reduktion erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen:

5,4 g Aluminiumfolie (0,2 g-atom) wurden in 120 ml Alkohol mit einer Spatelspitze HgCl_2 versetzt und zwecks Aktivierung bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 0,1 mol Schiffischer Base in 30 ml Benzol wurde zunächst zwei Stunden und nach nochmaligem Zusatz von 100 ml Benzol und 100 ml Natronlauge (15%) weitere 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Versetzen mit 200 ml kaltem Wasser wurde das Reaktionsgemisch schnell abgekühlt und anschließend im Scheidetrichter in die beiden Phasen getrennt. Der beim Abdampfen der vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten Benzolphase zurückbleibende Rückstand wurde wie folgt aufgearbeitet:

a) Bei den Schiffischen Basen mit aliphatischen Resten am Stickstoff wurden zunächst die monomeren Reduktionsprodukte im Vakuum abdestilliert. Die Lösung des Rückstandes in 30 ml Äther wurde mit HCl-Gas gesättigt und zur Fällung des Hydrochlorids des dimeren Reduktionsproduktes mit Aceton versetzt. Nebenbei entstanden hier noch geringe Mengen harziger Nebenprodukte.

b) Die flüchtigen monomeren und dimeren Reduktionsprodukte des Benzylidenbutylamins konnten aus dem Rückstand am besten durch fraktionierte Hochvakuumdestillation isoliert werden.

c) Bei Schiffischen Basen mit aromatischen oder cyclischen Resten am Stickstoff wurde der Rückstand mit Methanol übergossen. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank kristallisierten die dimeren Reduktionsprodukte aus. Die monomeren Reduktionsprodukte wurden durch Vakuumdestillation aus der Mutterlauge gewonnen. Die Bildung von harzigen Nebenprodukten ist hier nicht nennenswert.

Im einzelnen wurden folgende Schiffische Basen reduziert:

1.) Benzylidenmethylamin, M.G. 119,2:

- Ausbeute: a) 1,8g Benzylmethylamin (14,9% d.Th.),
Sdp.₁₂ = 77-80°;
b) 8,7g N,N'-Dimethyl- α, α' -diphenyläthylen-
diamin-Dihydrochlorid (55,8% d.Th.)
Schmp. des Hydrochlorids = 304° (aus Metha-
nol 60%/Aceton),
Schmp. der Base = 135° (aus Petroläther).

2.) Benzylidenäthylamin, M.G. 133,2:

- Ausbeute: a) 2,1g Benzyläthylamin (15,5% d.Th.)
Sdp.₁₂ = 79-83°;
b) 3,5g N,N'-Diäthyl- α, α' -diphenyläthylen-
diamin-Dihydrochlorid (20,5% d.Th.),
Schmp. des Hydrochlorids = 261° (aus Metha-
nol 60%/Aceton),
Schmp. der Base = 86-87° (aus Petroläther).

3.) Benzylidenpropylamin, M.G. 147,2:

- Ausbeute: a) 2,3g Benzylpropylamin (15,4% d.Th.),
Sdp.₁₂ = 102-108°;
b) 6,5g N,N'-Dipropyl- α, α' -diphenyläthylen-
diamin-Dihydrochlorid (35,3% d.Th.),
Schmp. des Hydrochlorids = 205° (aus
Methanol/Äther),
Schmp. der Base = 83° (aus Petroläther).

4.) Benzylidenisopropylamin, M.G. 147,2:

- Ausbeute: a) 1,7g Benzylisopropylamin (11,4% d.Th.),
Sdp.₁₂ = 111-112°;
b) 5,9g N,N'-Diisopropyl- α, α' -diphenyläthylen-
diamin-Dihydrochlorid (32,1% d.Th.),
Schmp. des Hydrochlorids = 250° (Metha-
nol 60%/Aceton),
Schmp. der Base = 119° (aus Petroläther).

5.) Benzylidenbutylamin, M.G. 161,2:

- Ausbeute: a.) 4,3g Benzylbutylamin (26,4% d.Th.),
Sdp.₁₂ = 115-120°;
b.) 8,1g N,N'-Dibutyl- α,α' -diphenyläthylen-
diamin (49,9% d.Th.),
Sdp._{0,5} = 158-170°,
Schmp. des Hydrochlorids 185 - 220°
(aus Methanol/Äther).

6.) Benzylidenbenzylamin, M.G. 195,3:

- Ausbeute: a.) 7,4g Dibenzylamin (37,6% d.Th.),
Sdp._{0,03} = 114°;
b.) 8,9g N,N'-Dibenzyl- α,α' -diphenyläthylen-
diamin (45,4% d.Th.),
Schmp. der Base 151° (aus Methanol)
Schmp. des Hydrochlorids 235-238°
(aus Methanol/Äther).

7.) Benzyliden- β -phenyläthylamin, M.G. 209,3:

- Ausbeute: a.) 6,4g Benzyl- β -phenyläthylamin (30,4% d.Th.),
Sdp._{0,03} = 122-125°;
b.) 9,6g N,N'-Di- β -phenyläthyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamin (45,7% d.Th.),
Schmp. der Base 123° (aus Methanol),
Schmp. des Hydrochlorids 239-240°
(aus Methanol/Äther).

8.) Benzylidencyclohexylamin, M.G. 187,3:

- Ausbeute: a.) 2,0g Benzylcyclohexylamin (10,4% d.Th.),
Sdp._{0,03} = 75-78°;
b.) 13,9g N,N'-Dicyclohexyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamin (73,8% d.Th.),
Schmp. der Base 128° (aus Methanol),
Schmp. des Hydrochlorids 261-263°
(aus Methanol/Äther).

9.) Benzylidenanilin, M.G. 181,2

Ausbeute: 15,1g N,N', α,α' -Tetraphenyläthylendiamin,
(82,8% d.Th.), Schmp. 134-136°.

10.) Benzyliden-p-toluidin, M.G. 195,3

Ausbeute: 15,3g N,N'-Di-p-toluy1- α,α' -diphenyläthylen-
diamin, (78,2% d.Th.), Schmp. 138-140°.

11.) Benzyliden-o-toluidin, M.G. 195,3

Ausbeute: 14,0g N,N'-Di-o-toluy1- α,α' -diphenyläthylen-
diamin, (71,6% d.Th.), Schmp. 124°.

12.) (4-Methylbenzyliden)-anilin, M.G. 195,3

Ausbeute: 3,0g N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-toluy1äthylen-
diamin, (15,2% d.Th.), Schmp. 130°.

13.) (4-Methylbenzyliden)-p-toluidin, M.G. 209,3

Ausbeute: 15,4g N,N', α,α' -Tetra-p-toluy1äthylendiamin,
(73,2% d.Th.), Schmp. 155-158°.

14.) (4-Chlorbenzyliden)-4-chloranilin, M.G. 250,1

Ausbeute: 12,1g N,N', α,α' -Tetra-p-chlorphenyl-äthylen-
diamin, (48,1% d.Th.), Schmp. 190-192°.

15.) (4-Chlorbenzyliden)-anilin, M.G. 215,7

Ausbeute: 9,8g N,N'-Diphenyl- α,α' -di-p-chlorphenyl-
äthylendiamin (45,2% d.Th.), Schmp. 194-195°.

16.) Benzyliden-4-chloranilin, M.G. 215,7

Ausbeute: 10,3g N,N'-Di-p-chlorphenyl- α,α' -diphenyl-
äthylendiamin (47,4% d.Th.), Schmp. 194-195°.

17.) Benzyliden-3-chloranilin, M.G. 215,7

Ausbeute: 9,3g N,N'-Di-m-chlorphenyl- α,α' -diphenyläthy-
lendiamin (42,8% d.Th.), Schmp. 153-155°.

18.) Benzyliden-2-chloranilin, M.G. 215,7

Ausbeute: 9,6g N,N'-Di-o-chlorphenyl- α,α' -diphenyläthy-
lendiamin (44,5% d.Th.), Schmp. 132°.

Die Identifizierung der Dimerprodukte erfolgte durch Bestimmung der Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Produkten aus den Reduktionsversuchen mit Mg-MgJ_2 (vgl. Abschn. II). Die Mischschmelzpunkte zeigten in keinem Fall eine Depression.

Die monomeren Reduktionsprodukte wurden dagegen durch Überführung in die Hydrochloride und durch Titration des darin gebundenen Chlorids nach VOLHARD identifiziert.

Wie Tabelle 9 zeigt stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten befriedigend überein.

TABELLE 9

Chlorgehalt der gefundenen Monoaminhydrochloride

Hydrochlorid des monomeren Reduktions- produktes	Chlorgehalt	
	berechnet	gefunden
Benzylmethyamin	22,80%	23,05%
Benzyläthylamin	20,92%	21,18%
Benzylpropylamin	19,32%	19,83%
Benzylisopropylamin	19,32%	19,97%
Benzylbutylamin	17,96%	18,11%
Benzyl- β -phenyläthylamin	14,44%	14,53%
Benzylcyclohexylamin	15,86%	16,08%
Dibenzylamin	15,31%	15,28%

IV) Die Umsetzung von Ketiminen mit Mg-MgJ₂-Mischungen in Äther-Benzollösung.

2,4 g Magnesiumpulver (0,1 g-atom) und 12,9 g Jod (0,11 g-atom) werden mit 20 ml wasserfreiem Äther und 30 ml wasserfreiem Benzol bis zum Verschwinden der Jodfärbung geschüttelt. Diese Mischung wird unter Einleiten von Stickstoff mit einer Lösung von 0,05 mol Schiffscher Base in 20 ml wasserfreiem Benzol versetzt und anschließend geschüttelt bis sich das Magnesium fast gelöst hat. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wird das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd in Essigsäure gelöst. Hierzu sind im allgemeinen 16 g (= 0,08 mol) Essigsäure (30%ig) erforderlich. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase noch 2-3 mal mit Benzol und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird das monomere Reduktionsprodukt, das meist noch von geringen Mengen Ausgangsmaterial begleitet ist, im Vakuum destilliert. Nach 10 minütigem Kochen mit 10 ml konz. Salzsäure und Erkalten werden die Spaltprodukte der nicht umgesetzten Schiffschen Basen mit Gasolin ausgeschüttelt. Das ausgefallene Monoaminhydrochlorid wird abgenutscht und aus Methanol/Äther umkristallisiert.

Der Destillationsrückstand besteht im allgemeinen aus Schmierem. Nur bei der Umsetzung von Benzophenonimin fällt beim Behandeln des Destillationsrückstandes mit Methanol kristallines Benzhydrylidenbenzhydrylamin aus,

Auch das nichtflüchtige Benzhydrylanilin aus Benzophenonanil wird aus dem Rückstand durch Behandeln mit der 2-3fachen Menge Methanol isoliert.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen reduziert:

1.) Benzophenonimin, M.G. 181,2

Ausbeute: a) Benzhydrylamin: nicht nachweisbar.

b) Benzhydrylidenbenzhydrylamin: 5,4 g
(62,8% d.Th.); Schmp. 152-153°.

Mischschmelzpunkt mit authentischen
Benzhydrylidenbenzhydrylamin 152°.

2.) Benzophenonmethylinin, M.G. 195,3

Ausbeute: 6,4 g Benzhydrylmethylamin-Hydrochlorid
(55,0% d.Th.), Schmp. des Hydrochlorids
246-248° aus Methanol/Äther.

Schmp. der Base 47°, Sdp. der Base 91-96° bei
0,03-0,04 Torr.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach L.LEEFHELM (27)
hergestellten Präparat ergab keine Depression.

Die Titration des Hydrochlorids mit n/10-Silbernitrat-
lösung nach VOLHARD führte zu folgendem Ergebnis:

Ber.: Cl 15,31%

Gef.: Cl 15,59%

3.) Benzophenonäthylimin, M.G. 209,3

Ausbeute: 7,6 g Benzhydryläthylamin-Hydrochlorid
(6,1% d.Th.), Schmp. des Hydrochlorids
254-256° aus Methanol/Äther.

Sdp. der Base 102-107° bei 0,03-0,04 Torr.

Die Titration des Hydrochlorids mit n/10-Silbernitrat-
lösung nach VOLHARD ergab:

Ber.: Cl 14,44%

Gef.: Cl 14,40%

4.) Benzophenonanil, M.G. 257,3

Ausbeute: 11,5 g Benzhydrylanilin (89,5% d.Th.),
Schmp. der Base 56-58°.

5.) Acetophenonanil, M.G. 195,3

Ausbeute: 5,2 g α -Phenyläthylanilin (52,8% d.Th.),
Sdp. der Base 165-168° bei 12 Torr.

Die Titration des Hydrochlorids nach VOLHARD ergab:

Ber.: Cl 15,31%

Gef.: Cl 15,69%

6.) Bestimmung der von Benzophenonanil aufgenommenen

*MgJ-Radikale.

Die Bestimmung erfolgte nach den in Abschnitt c (Seite 48) angegebenen Versuchsbedingungen unter Verwendung von 12,9 g Benzophenonanil (0,05 mol), 12,9 g Jod (0,11 g-atom) und 2,4 g Magnesiumpulver (0,1 g-atom).

Das bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wurde in 80-100 ml verdünnter Salzsäure (12,5%) gelöst. Von der mit Wasser auf 250 ml ergänzten Lösung wurden jeweils 25 ml zur Bestimmung des Magnesiums entnommen. Sie erfolgte gravimetrisch mit 8-Oxychinolin.

Ergebnis:

25 ml Lösung (entsprechend 5 mmol Benzophenonanil) enthielten:

Ansatz 1:	0,2434 mg Magnesium,
Ansatz 2:	0,2413 mg Magnesium,
Ansatz 3:	0,2419 mg Magnesium,

im Mittel :	0,2422 mg Magnesium,
-------------	----------------------

entsprechend 9,96 mg-atom Magnesium.

Dementsprechend nahm 1Mol Benzophenonanil im Mittel 1,992 Mol MgJ-Radikal auf.

V) Die Umsetzung der Ketimine mit Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung.

Die Reduktion erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen:

2,7 g Aluminiumfolie (0,1 g-atom) wurden in 60 ml Alkohol mit einer Spatelspitze HgCl_2 versetzt und zwecks Aktivierung bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 0,05 mol Schiffischer Base in 15 ml Benzol wurde zunächst 2 Stunden und nach nochmaligem Zusatz von 50 ml Benzol und 50 ml Natronlauge (15%) weitere 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Versetzen mit 100 ml kaltem Wasser wurde das Reaktionsgemisch schnell abgekühlt und anschließend die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt. Der beim Abdampfen der vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten Benzolphase zurückbleibende Rückstand wurde wie folgt aufgearbeitet.

Zunächst wurden durch Vakuumdestillation die flüchtigen und nichtflüchtigen Anteile des Rückstandes getrennt.

a) Bei Benzophenonmethylanilin und -äthylanilin destilliert mehr als 4/5 des Rückstandes unter Zurücklassung brauner Schmierstoffe über. Das Destillat, das ausschließlich aus monomeren Reduktionsprodukt bestand, wurde jeweils in Äther gelöst und durch Einleiten von HCl -Gas in das Hydrochlorid überführt.

b) Beim Benzophenonimin ging bei der Destillation nur etwa die Hälfte, beim Acetophenonanilin sogar noch erheblich weniger über. Auch hier bestanden die Destillate aus monomeren Reduktionsprodukten, die gleichfalls durch Ausfällen mit HCl -Gas aus ätherischer Lösung als Hydrochloride gewonnen wurden.

Die nichtflüchtigen Anteile, zähe hellbraune Sirupe, lieferten nach Auflösen in der 2-3fachen Menge Methanol bei 12 stündigem Stehen auf Eis rein weiße Kristalle von Dibenzhydramin und 2,3-Dianilino-2,3-diphenylbutan.

c) Beim Benzophenonanil enthielt der Rückstand keine flüchtigen Anteile. Doch ließ sich wie in Abschnitt b beschrieben durch Behandeln mit Methanol nicht flüchtiges Benzhydrylanilin kristallin gewinnen.

Die aus Benzophenonmethylimin, Benzophenonäthylimin und Benzophenonanil gewonnenen Substanzen wurden durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit den entsprechenden bei Reduktionsversuchen mit $Mg-MgJ_2$ erhaltenen Produkte (vgl. Abschn.IV) identifiziert.

Im einzelnen wurden folgende Schiffsche Basen reduziert:

1.) Benzophenonimin, M.G. 181,2

Ausbeute: a) 4,8 g Benzhydrylamin (52,4% d.Th.),
Sdp. der Base $99-102^{\circ}$ bei 0,03-0,04 Torr.
Schmp. des Hydrochlorids $265-266^{\circ}$ aus
Methanol/Äther.

Titration des Hydrochlorids nach VOLHARD:

Ber.: Cl 16,31%

Gef.: Cl 16,19%

b) 3,6 g Dibenzhydrylamin (41,2% d.Th.),
Schmp. der Base $142-143^{\circ}$ aus Methanol.

Die Identität dieser Verbindung wurde durch den Mischschmelzpunkt mit einem Präparat festgestellt, das aus Benzhydrylidenbenzhydrylamin durch Reduktion mit aktiviertem Aluminium dargestellt wurde.

2.) Benzophenonmethylimin, M.G. 195,3

Ausbeute: 9,9 g Benzhydrylmethylamin-Hydrochlorid
(85,1% d.Th.), Schmp. des Hydrochlorids
 $244-246^{\circ}$ aus Methanol/Äther, Schmp. der
Base $47-49^{\circ}$, Sdp. der Base $91-96^{\circ}$ bei
0,03-0,04 Torr.

3.) Benzophenonäthylimin, M.G. 209,3

Ausbeute: 10,6 g Benzhydryläthylamin-Hydrochlorid
(85,9% d.Th.), Schmp. des Hydrochlorids
 $254-256^{\circ}$ aus Methanol/Äther, Sdp. der
Base $102-107^{\circ}$ bei 0,03-0,04 Torr.

4.) Benzophenonanil, M.G. 257,3

Ausbeute: 11,2 g Benzhydrylanilin (87,1% d.Th.),

Schmp. der Base 56-58° aus Methanol.

5.) Acetophenonanil, M.G. 195,3

Ausbeute: a) 1,4 g α -Phenyläthylanilin (14,2% d.Th.),

Sdp. der Base 165-168° bei 12 Torr.

Titration des Hydrochlorids nach VOLHARD:

Ber.: Cl 15,31%

Gef.: Cl 15,69%

b) 4,7 g 2,3-Dianilino-2,3-diphenylbutan
(oder N,N', α , α '-Tetraphenyl- α , α '-dimethyl-
äthylendiamin), entsprechend 47,9% d.Th.,
Schmp. der Base 176-178° aus Chloroform/
Methanol. Der Brechungsindex der Schmelze
nach KOFLER beträgt

$n = 1,5609$ bei 152-155° und

$n = 1,5700$ bei 127-129°.

Er liegt also in der gleichen Größenord-
nung wie der des N,N', α , α '-Tetraphenyl-
äthylendiamin und des N,N'-Di-p-toluy-
l- α , α '-diphenyläthylendiamin (vgl. Tabelle 4,
Seite 18-19).

$C_{28}H_{28}N_2$

Ber.: C 85,67% H 7,19% N 7,14%

Gef.: C 84,88% H 7,16% N 7,13%

Literaturverzeichnis

- 1) H.THIES und H.SCHÖNENBERGER Chem.Ber. 89, 1918-21 (1956)
- 2) H.THIES und H.SCHÖNENBERGER Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 289, 408-417 (1956)
- 3) J.SCHMIDLIN Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 4198-204 (1906)
- 4) M.GOMBERG und W.E.BACHMANN J.Amer.chem.Soc. 49, 236-57 (1927)
- 5) W.E.BACHMANN und R.V.SHANKLAND J.Amer.chem.Soc. 51, 306-309 (1929)
- 6) M.GOMBERG und J.C.BAILAR jr. J.Amer.chem.Soc. 51, 2229-38 (1929)
- 7) M.GOMBERG und W.E.BACHMANN J.Amer.chem.Soc. 52, 4967-72 (1930)
- 8) R.C.FUSON, E.C.HORNING, M.L.WARD, S.P.ROWLAND und J.L.MARSH J.Amer.chem.Soc. 64, 30-33 (1942)
- 9) R.C.FUSON und M.L.WARD J.Amer.chem.Soc. 68, 521-22 (1946)
- 10) M.GOMBERG und W.E.BACHMANN J.Amer.chem.Soc. 49, 2584-92 (1927)
- 11) M.GOMBERG und F.J.VAN NATTA J.Amer.chem.Soc. 51, 2238-45 (1929)
- 12) M.GOMBERG und W.E.BACHMANN J.Amer.chem.Soc. 50, 2762-69 (1928)
- 13) R.C.FUSON, J.CORSE und P.B.WELLDON J.Amer.chem.Soc. 63, 2645-48 (1941)
- 14) H.H.INHOFFEN, H.POMMER und F.BOHLMANN Chem.Ber. 81, 507-510 (1948)
- 15) R.C.FUSON und M.D.ARMSTRONG J.Amer.chem.Soc. 63, 2650-52 (1941)
- 16) R.C.FUSON, D.J.BYERS und A.J.RACHLIN J.Amer.chem.Soc. 64, 2891-93 (1942)
- 17) A.SCHÖNBERG und O.SCHÜTZ Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 2351-53 (1927)
- 18) H.SCHÖNENBERGER Dissertation, Universität München, 1955
- 19) W.E.BACHMANN J.Amer.chem.Soc. 53, 2672-76 (1931)
- 20) O.ANSELMINO Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 623 (1908)
- 21) W.STÜHMER und G.MESSWARB Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 286, 221 (1953)
- 22) G.E.P.SMITH jr. und F.W.BERGSTROM J.Amer.chem.Soc. 56, 2095-98, (1934)
- 23) C.K.INGOLD und C.L.WILSON J.chem.Soc.London 1933, 1493-1505

- 24) J.HOCH C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 198,
1865-68 (1934)
- 25) K.N.CAMPBELL et al. J.org.Chem. 8, 103, (1943)
- 26) L.HOLLECK und Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik.
B.KASTENING Chem. 60, 127-130 (1956)
- 27) L.LEEFHELM J.prakt.Chem. [2]77, 20-25 (1907)

Lebenslauf

Am 31. Januar 1930 wurde ich in Nürnberg als Sohn des Kaufmannes Ludwig Bauer und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Neukam, geboren.

Nach Besuch der Winthirschule in München trat ich 1941 in das Wittelsbacher Gymnasium ein, an dem ich im Juli 1950 das Abitur ablegte.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Winthir - Apotheke zu München schloß ich im September 1952 mit dem pharmazeutischen Vorexamen ab.

Im Winter - Semester 1952/53 begann ich an der Universität München mit dem Pharmaziestudium und beendete es im Sommer - Semester 1955.

Nach der pharmazeutischen Prüfung im November 1955 begann ich mit den praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Thies.

